



UNIVERSITÉ D'ARTOIS

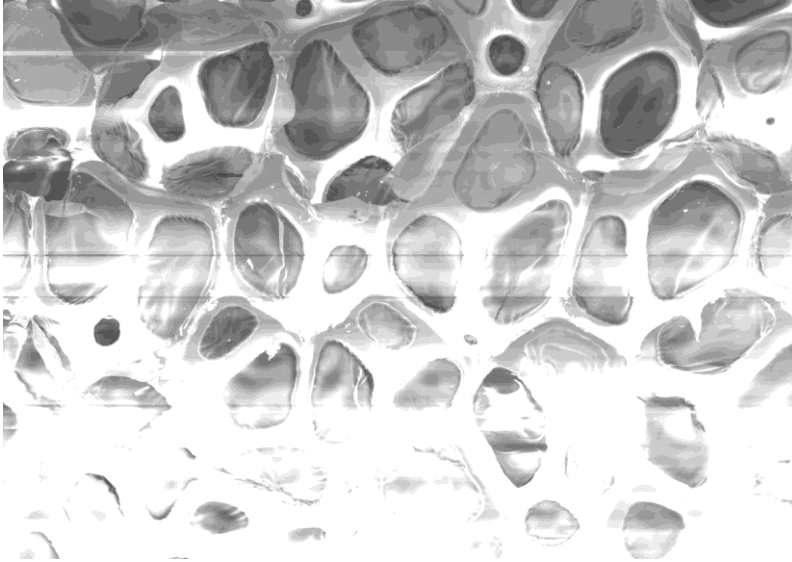
L'EDS en mode pression variable

Tayeb Amriou, Christian Mathieu
christian.mathieu@univ-artois.fr

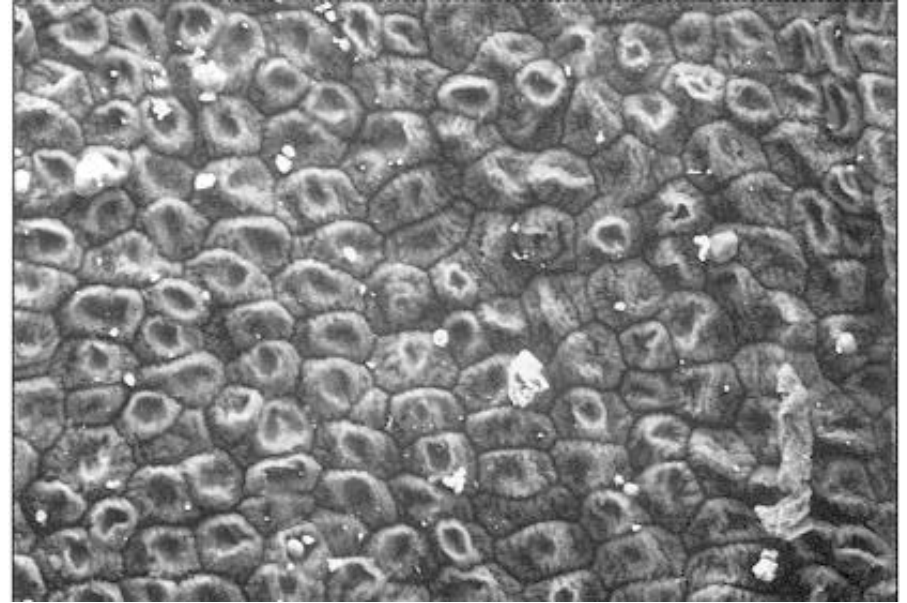
Plan

- Introduction
- Les interactions électrons-gaz
- La microanalyse X sous environnement gazeux

Introduction



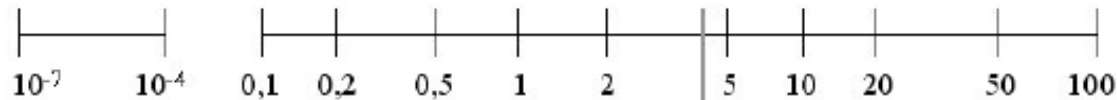
Le phénomène de charge
(mousse de polymère isolante)



L'altération de l'échantillon
(peau de banane)

- Idée : Introduction d'une pression plus importante dans la chambre de l'échantillon

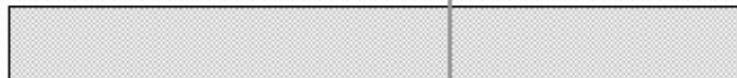
Vide en Torr
(1 Torr = 133 Pascal = 1,33mBar)



MEB

MEB
« low
vacuum »

MEBE



4,6 Torr
(minimum pour H₂O liquide)

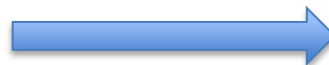
Air, N₂, Helium

Vapeur d'eau

Technologie de la colonne

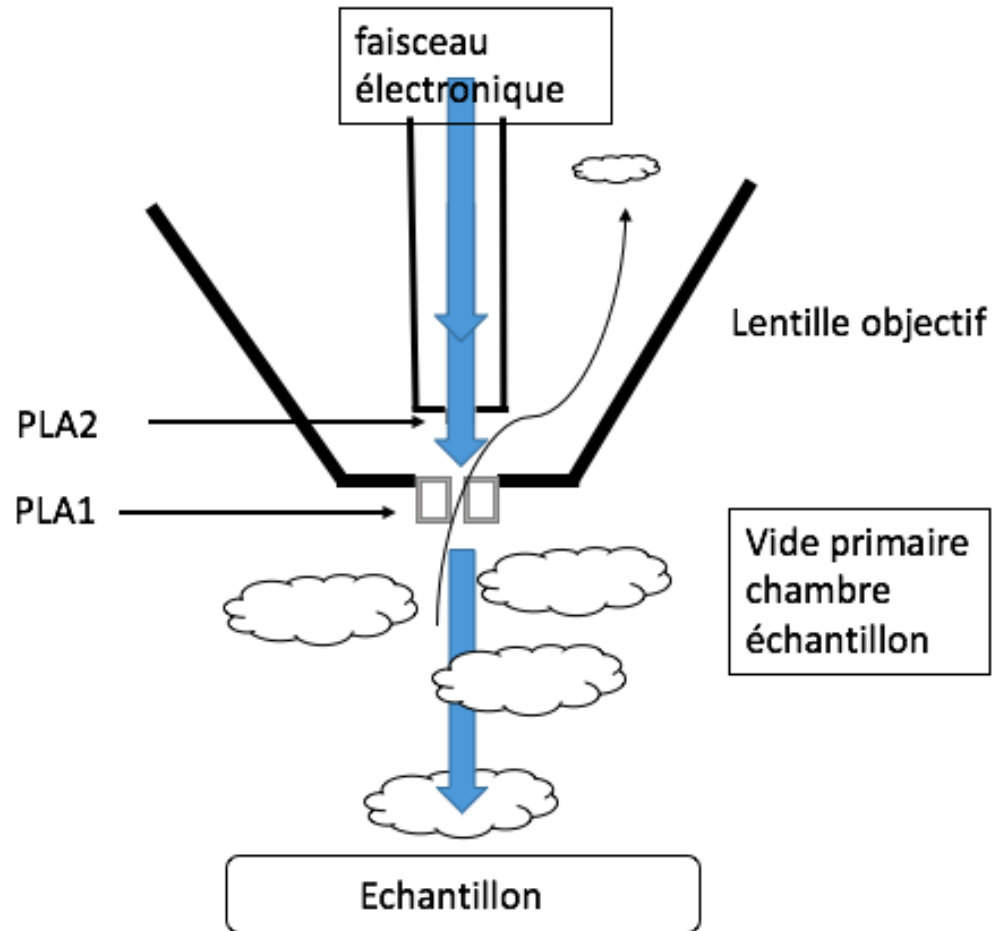
Détection des électrons

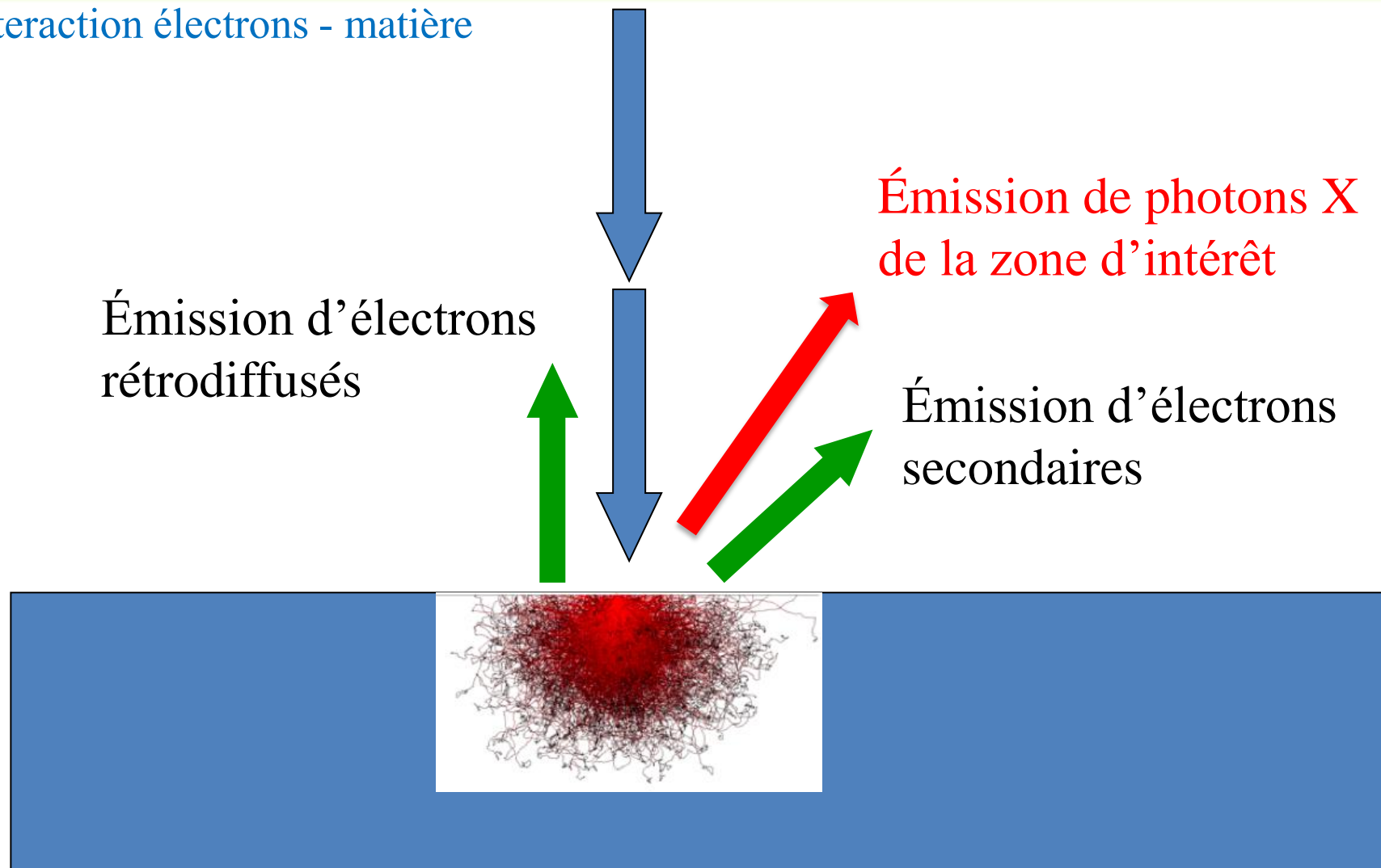
Operateur



choix de la pression

L'interaction électrons-gaz



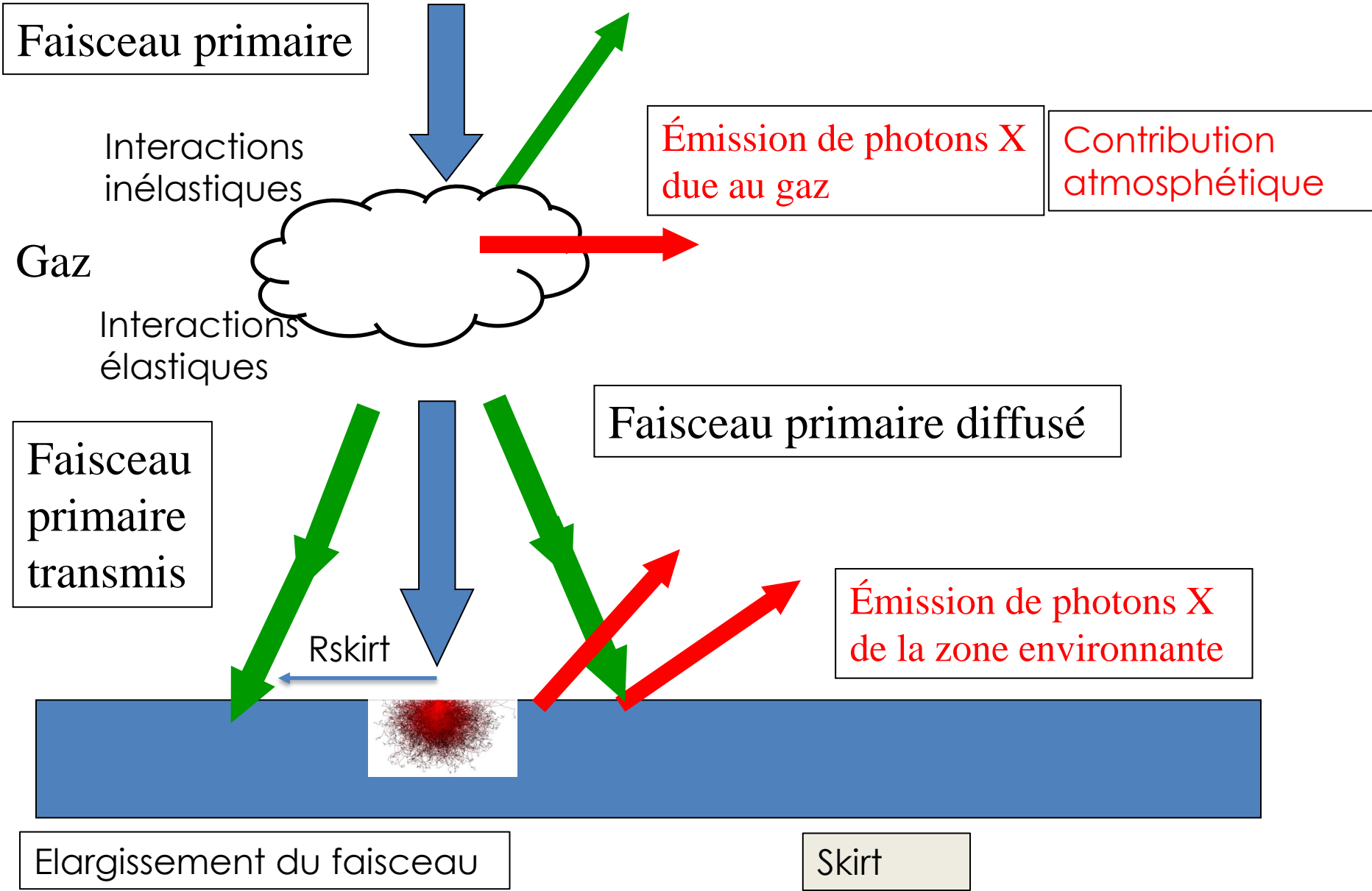


Émission d'électrons
rétrodiffusés

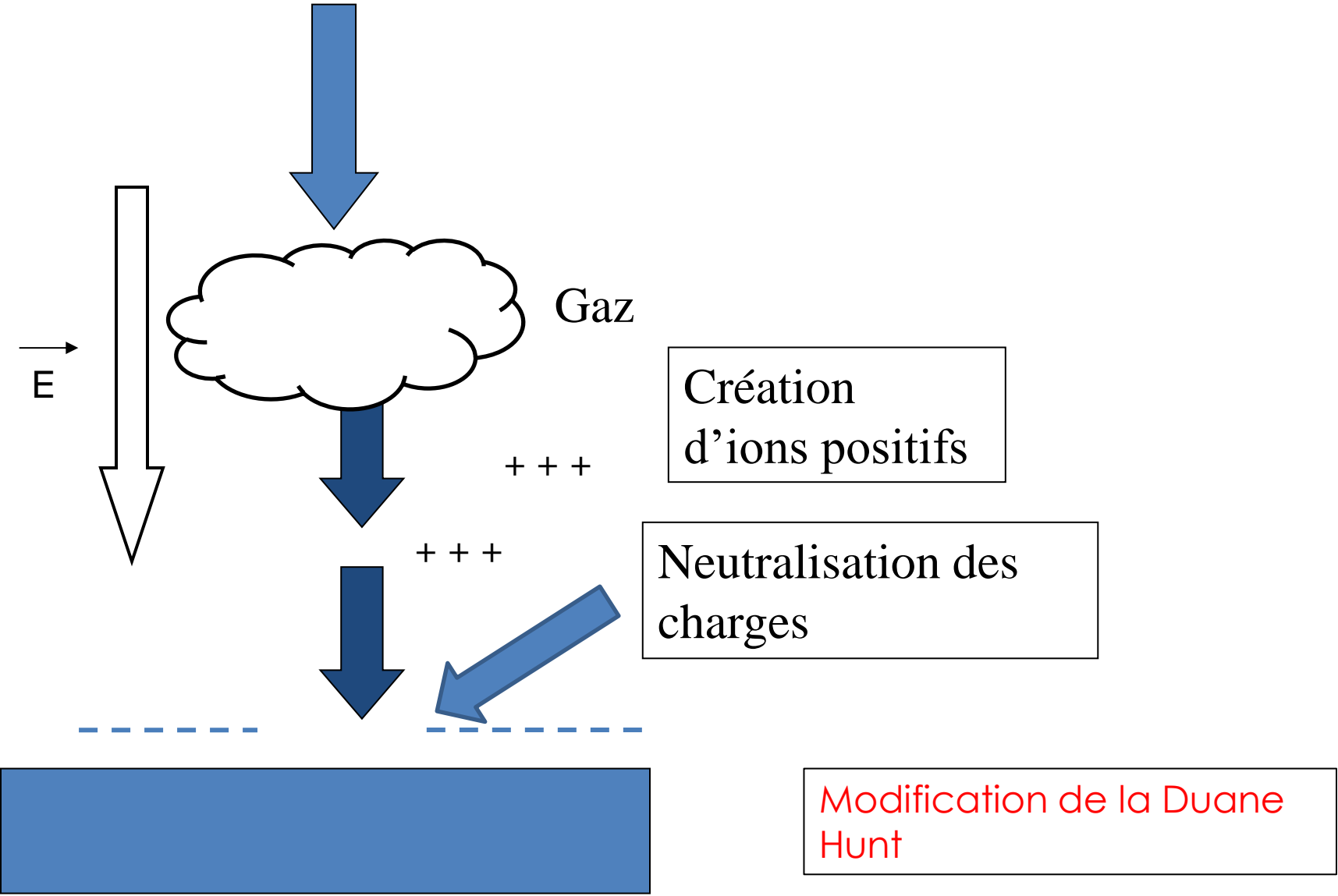
Émission de photons X
de la zone d'intérêt

Émission d'électrons
secondaires

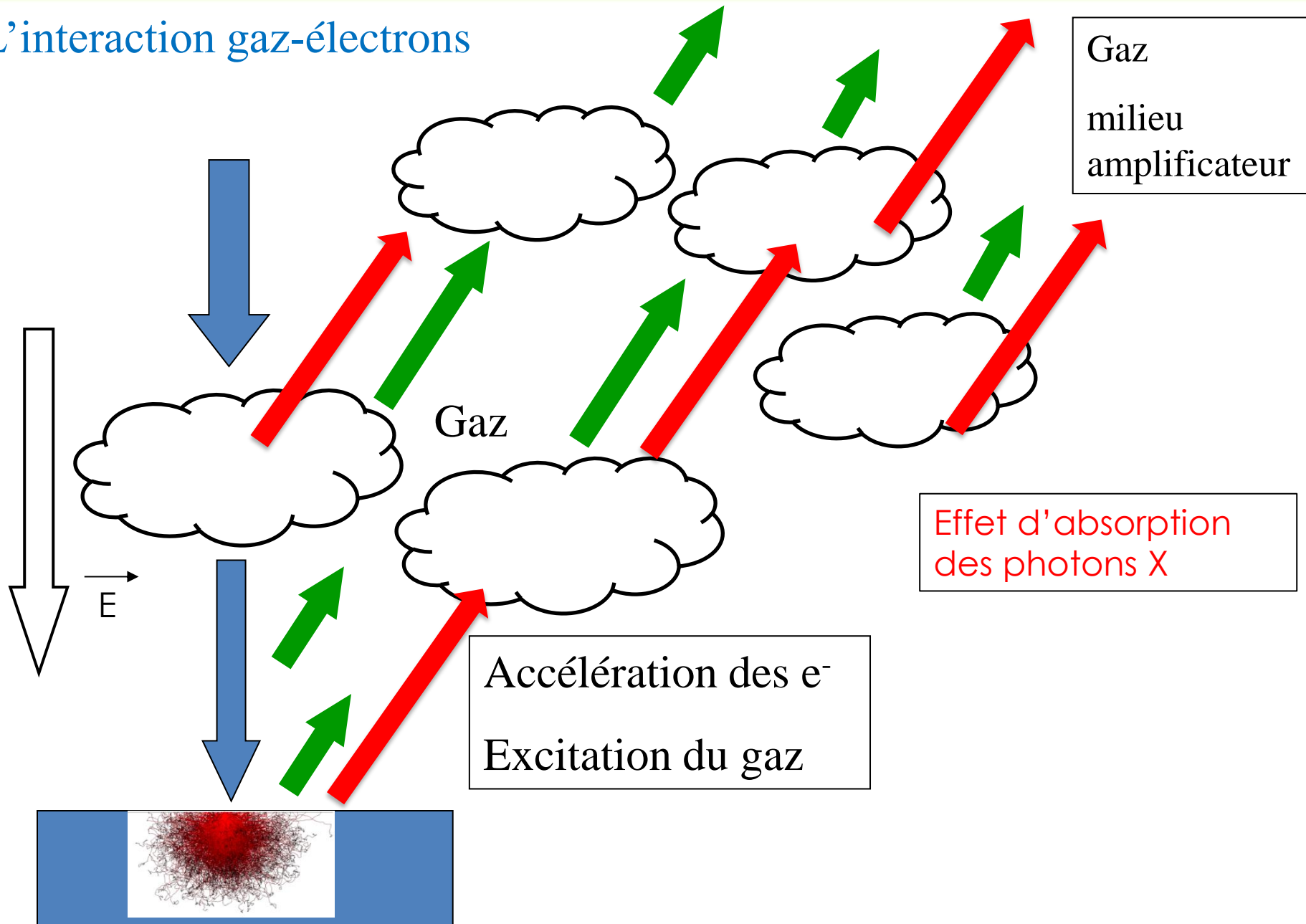
L'interaction gaz-électrons



L'interaction gaz-électrons

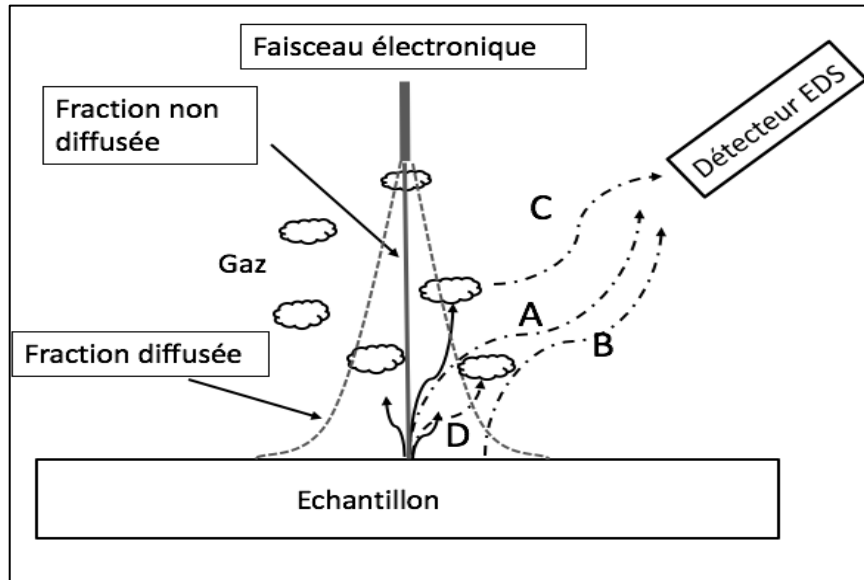


L'interaction gaz-électrons



la Microanalyse X en présence du gaz

Les différentes contributions lors de l'acquisition d'un spectre



(A) Photons provenant de la zone d'intérêt

(B) Photons provenant de la zone périphérique (skirting)

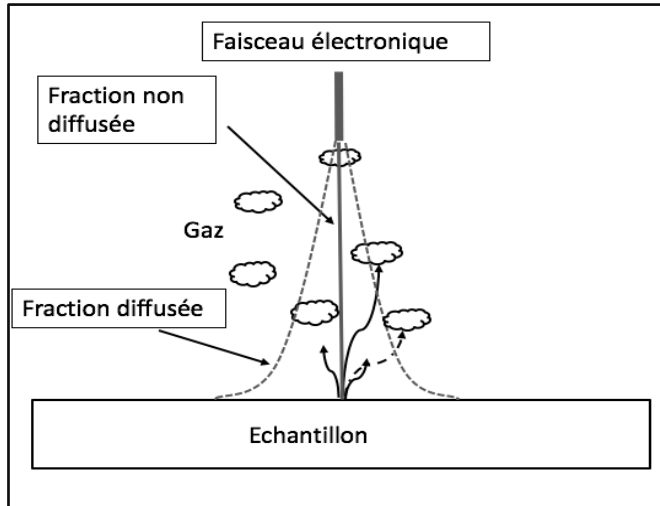
(C) Contribution du gaz

(D) Absorption des photons émis de la zone d'intérêt par le gaz

Modification de la Duane Hunt

Le skirt

Une relation à connaître



m le nombre moyen de collision

$$m = \sigma_t P D_{\text{gaz}} / k T$$

σ_t section efficace totale d'interaction
 P pression du gaz
 D_{gaz} distance parcourue par les électrons dans le gaz

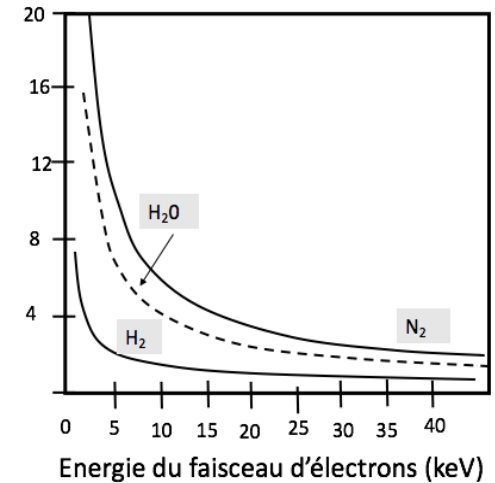
Choix de l'opérateur

Tension accélération σ_t
Nature du gaz
Pression du gaz P
 D_{gaz} (distance de travail)

➔ le phénomène d'avalanche

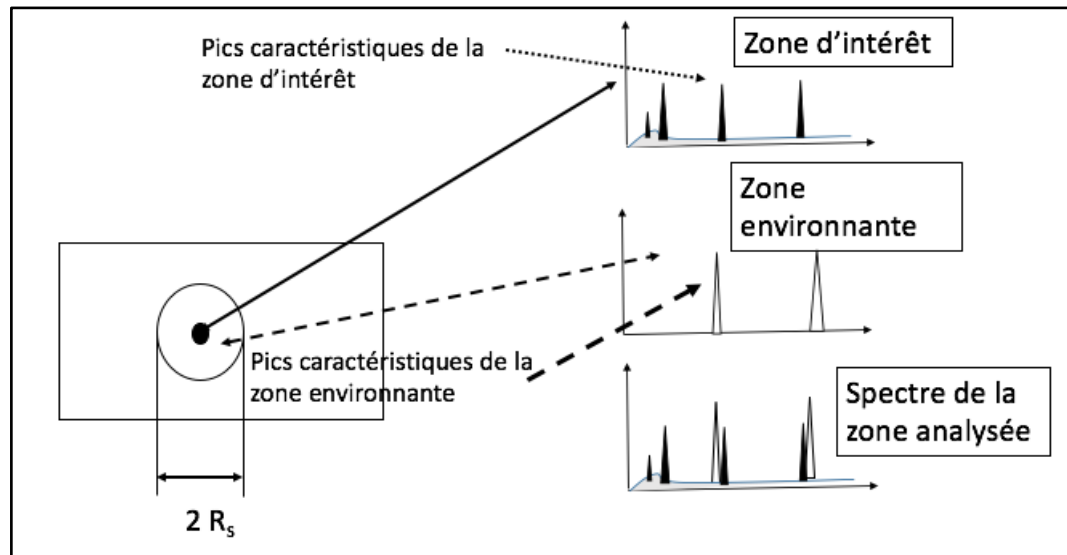
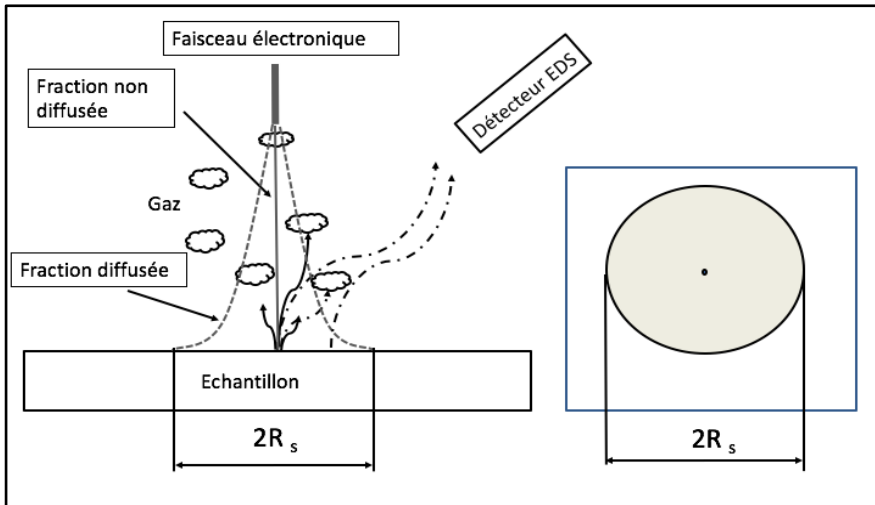
➔ élargissement du faisceau (skirt)

Section efficace totale (10^{21} m^2)



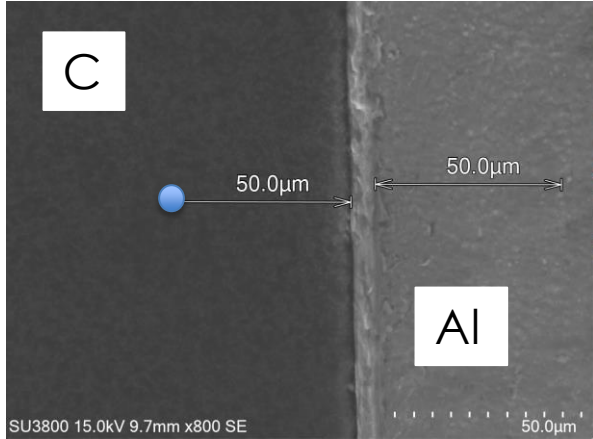
Le skirt

$$m = \sigma_t P D_{\text{gaz}} / k T$$

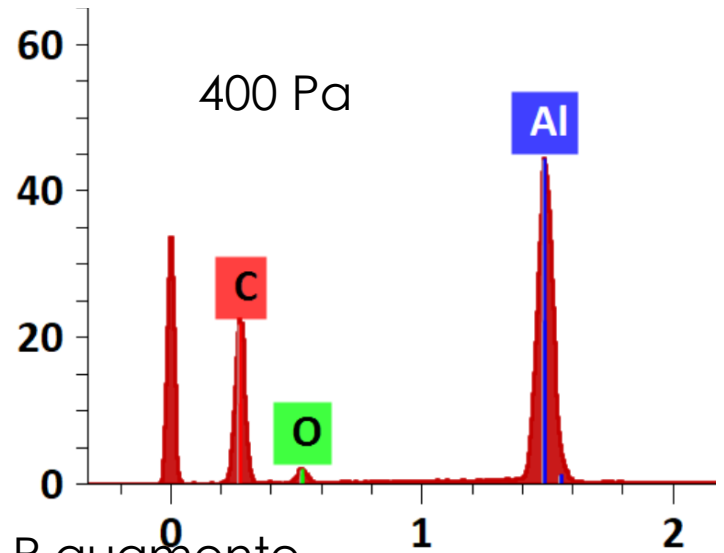
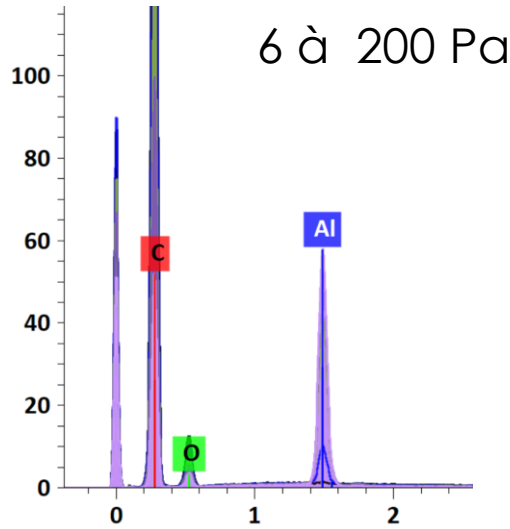
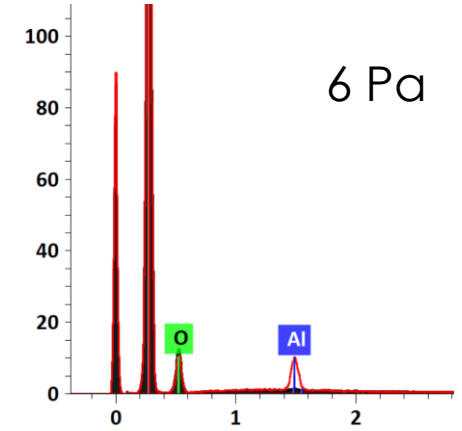
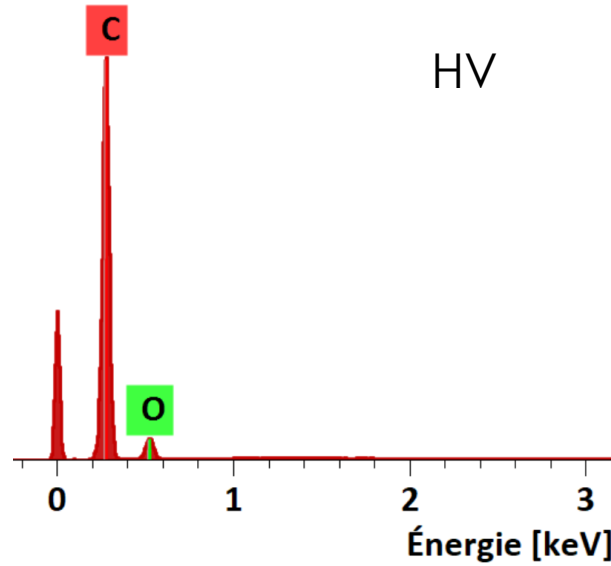


Exemple 1 : mode ponctuel

Hitachi SU 3800 +SDD bruker quantax



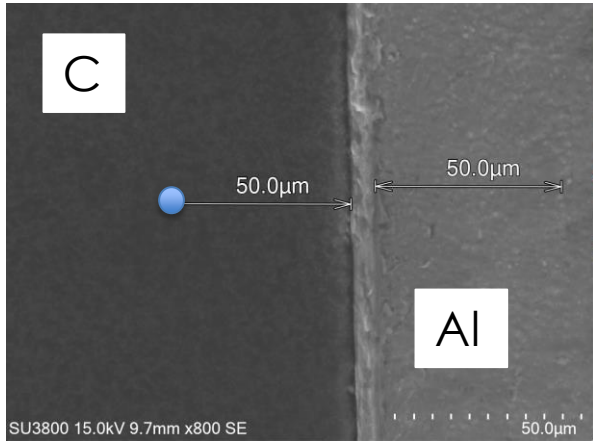
Spot 50 15 kV - Air



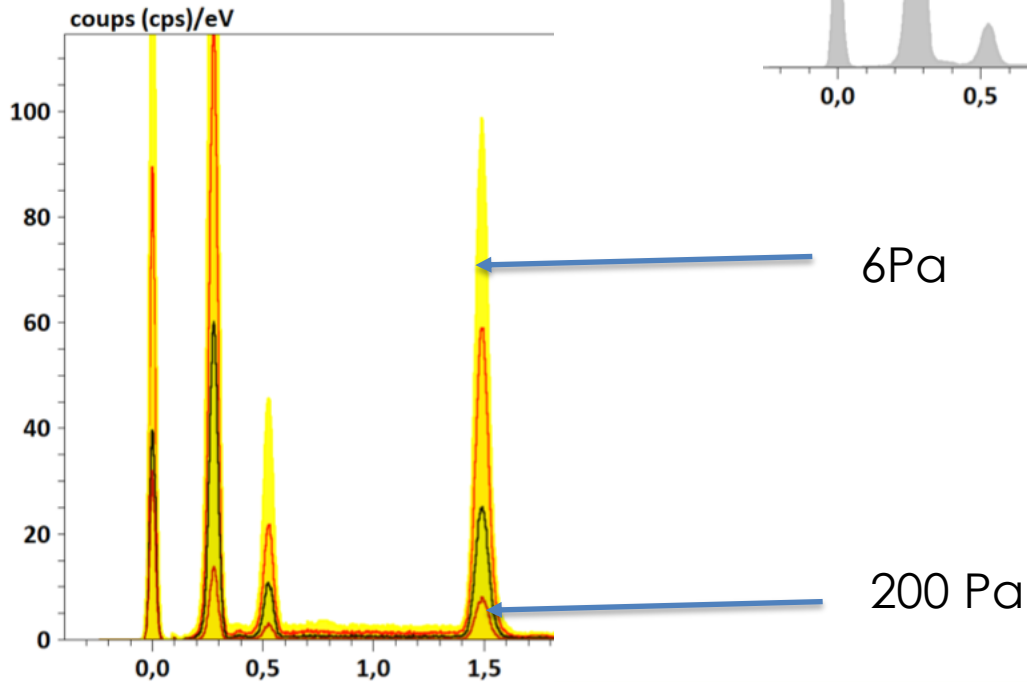
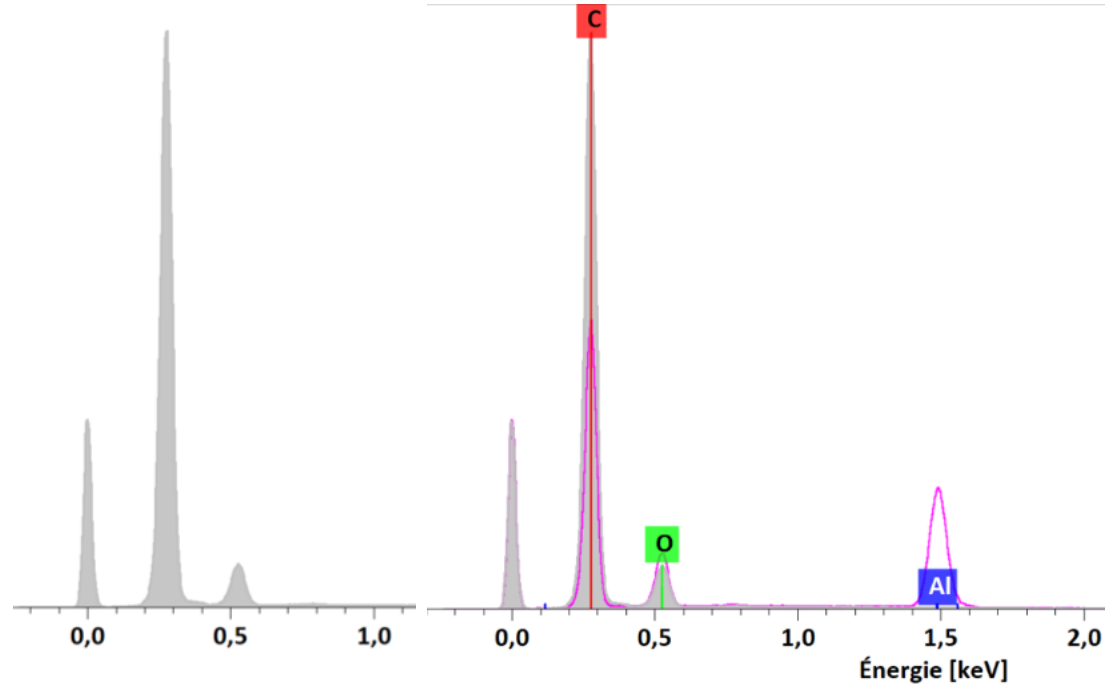
La contribution de l'aluminium augmente si P augmente

Exemple 1 : mode ponctuel

5 kV - Air

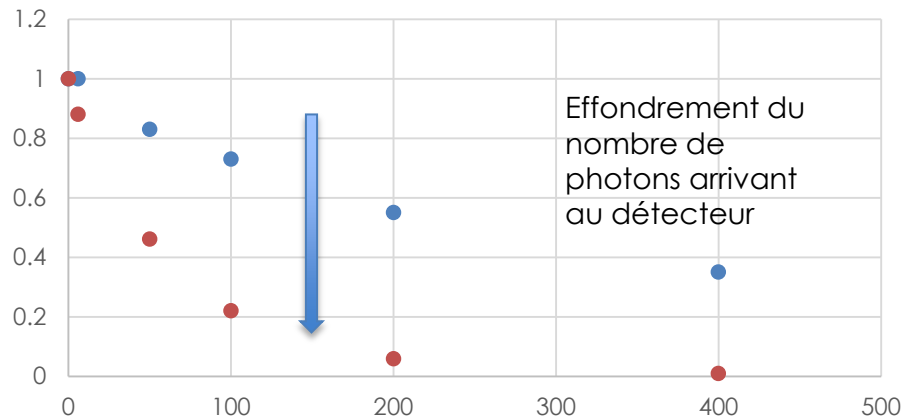


Spot 90



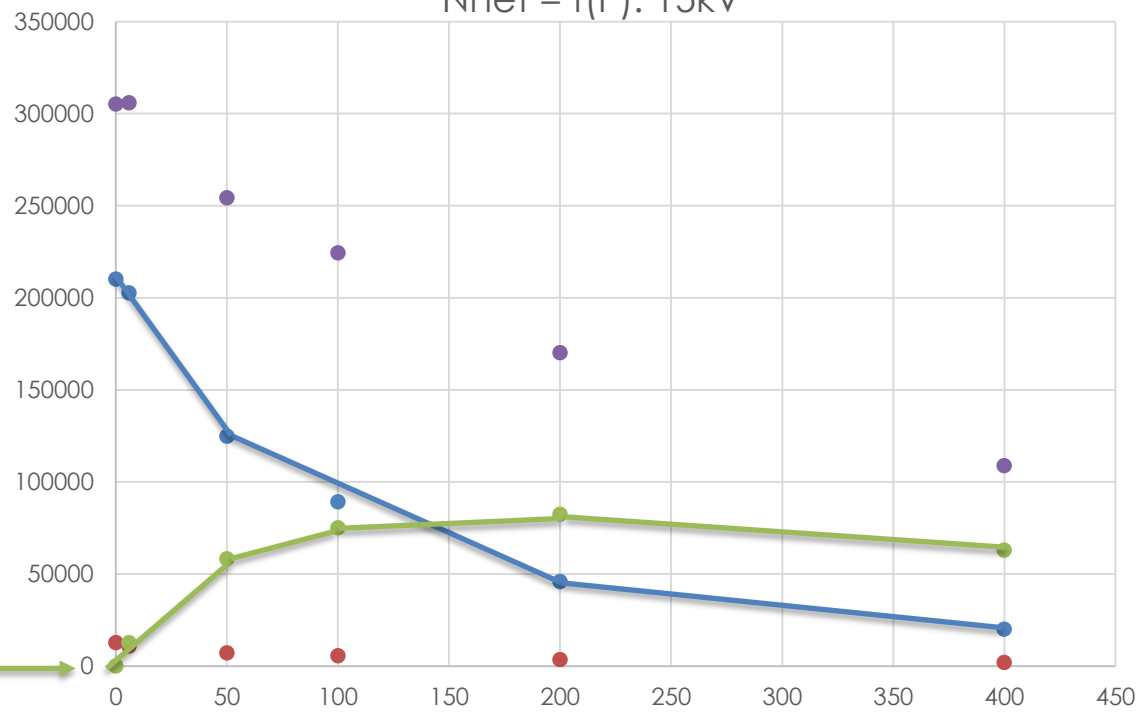
La contribution de l'aluminium diminue avec la pression ?

$N/N_0 = f(P)$



● N/N0 (15 kV) ● N/N0 (5kV)

$N_{net} = f(P). 15kV$

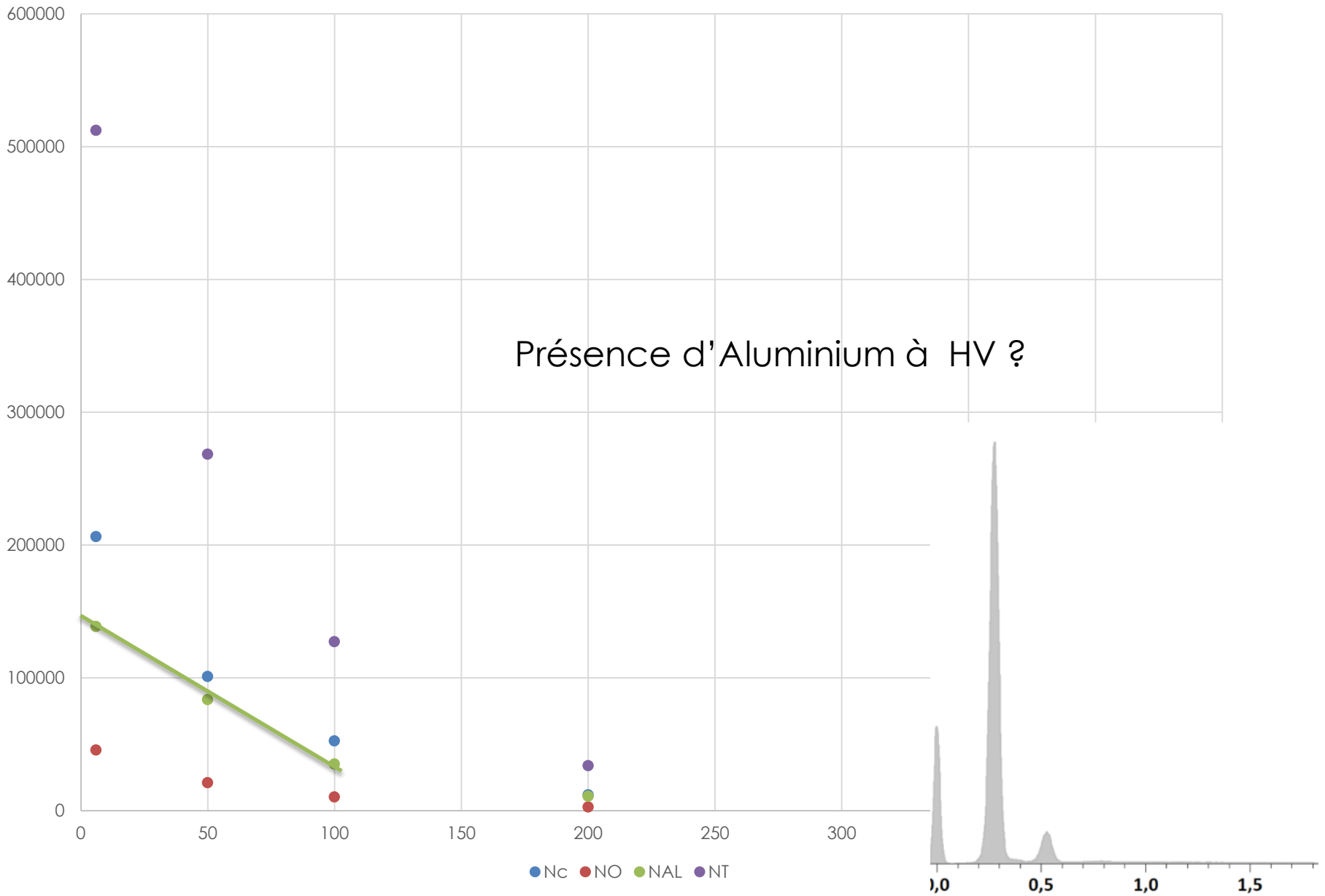


Aluminium



● Nc ● NO ● NAL ● NT

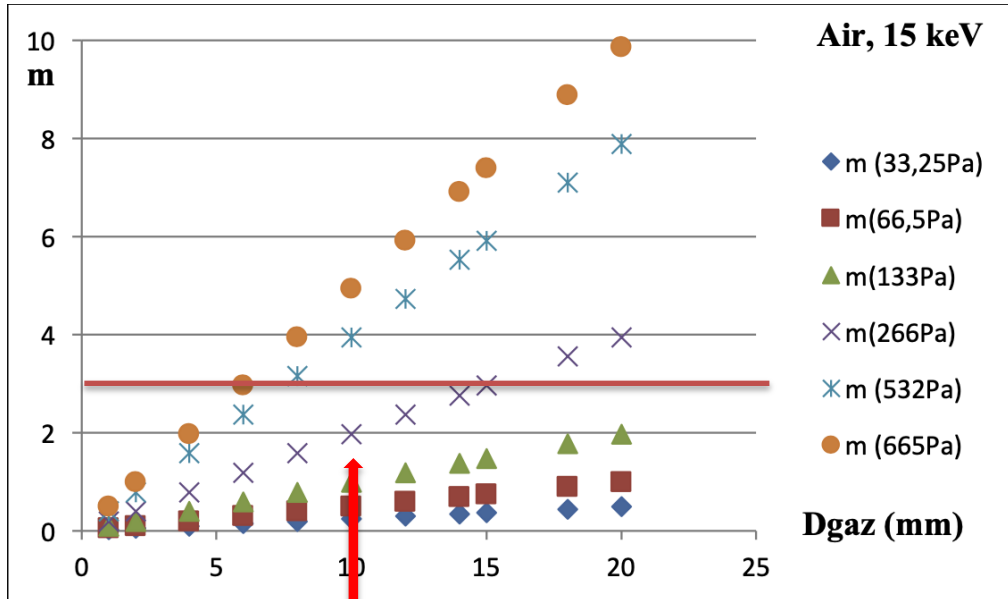
$N_{net} = f(P)$ 5kV



Le skirt

$$m = \sigma_f P D_{\text{gaz}} / k T$$

15 kV



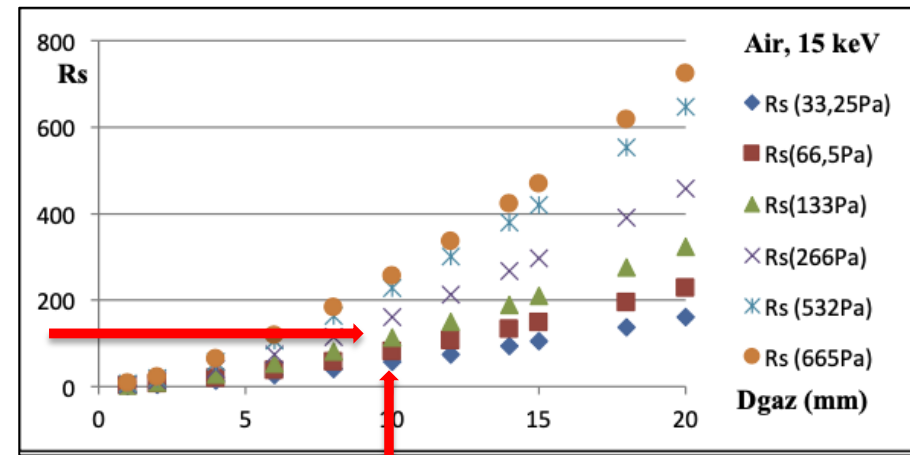
$m < 0,05$ diffusion minimale

$0,05 < m < 3$ diffusion partielle

$m > 3$ diffusion plurielle

Danilatos

$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} D_{\text{gaz}}^{3/2}$$



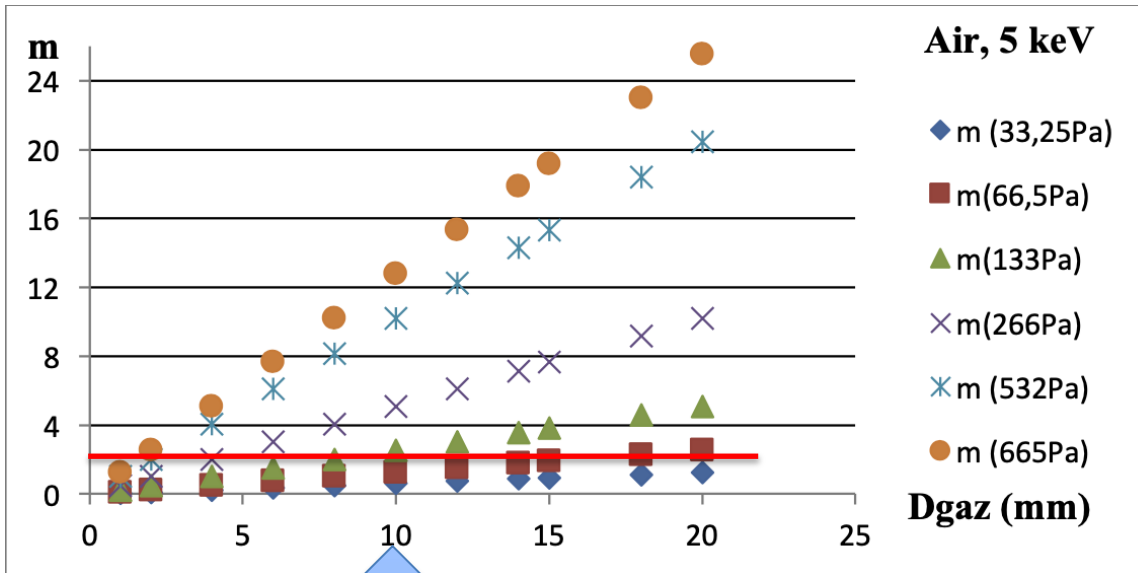
Le skirt

$$m = \sigma_t P D_{\text{gaz}} / k T$$

$m < 0,05$ diffusion minimale

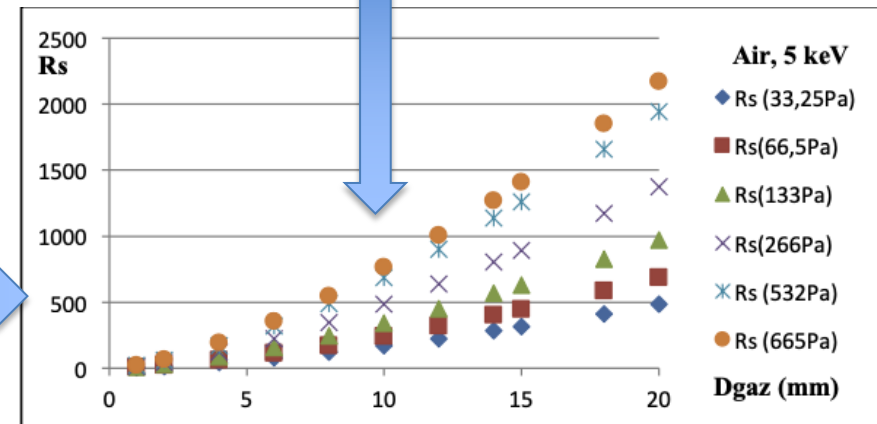
$0,05 < m < 3$ diffusion partielle

$m > 3$ diffusion plurielle

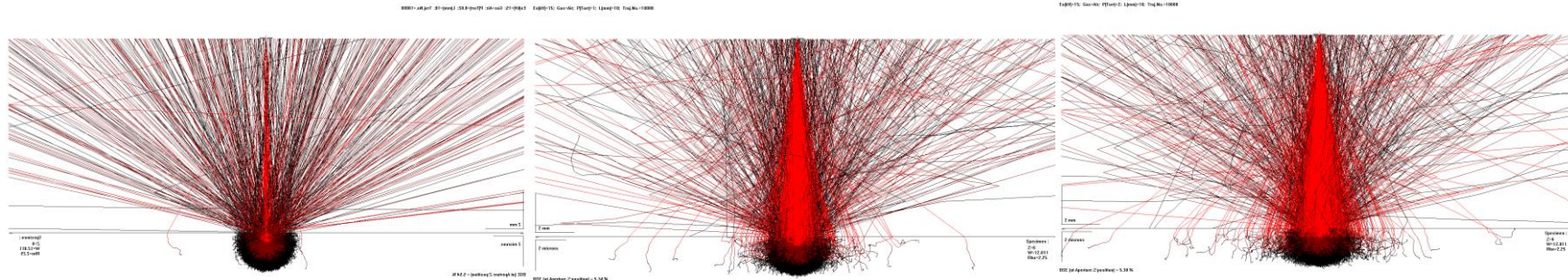


$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} D_{\text{gaz}}^{3/2}$$

Danilatos



15 kV



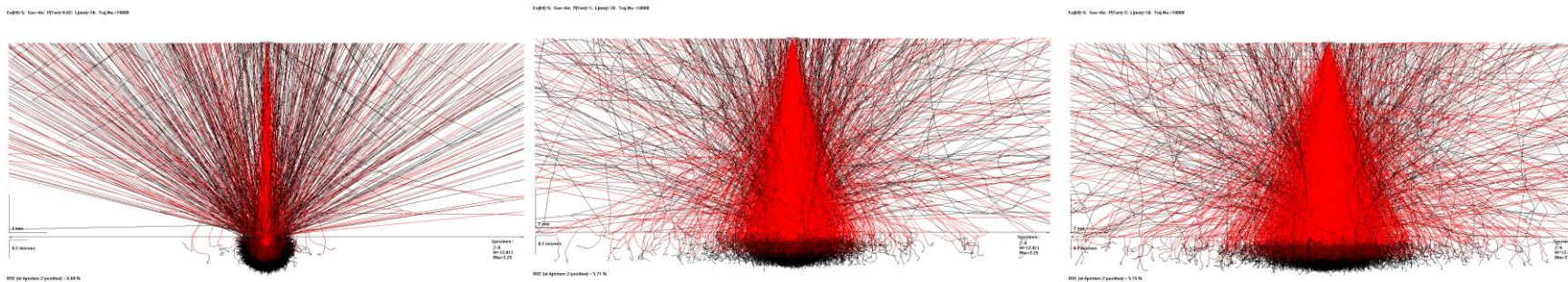
P = 0,02 torr

P = 1 torr

P = 2 torr

diffusion partielle

5 kV



P = 0,02 torr

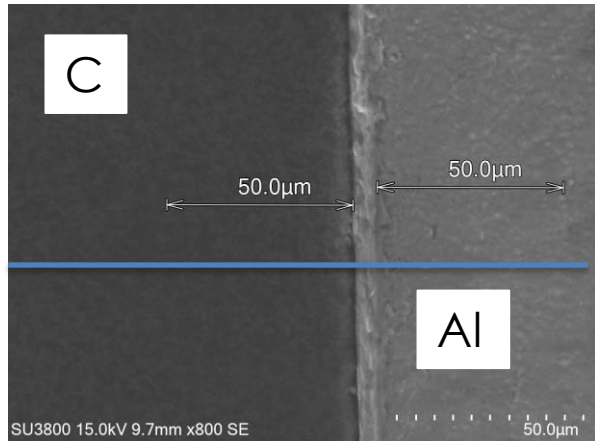
P = 1 torr

P = 2 torr

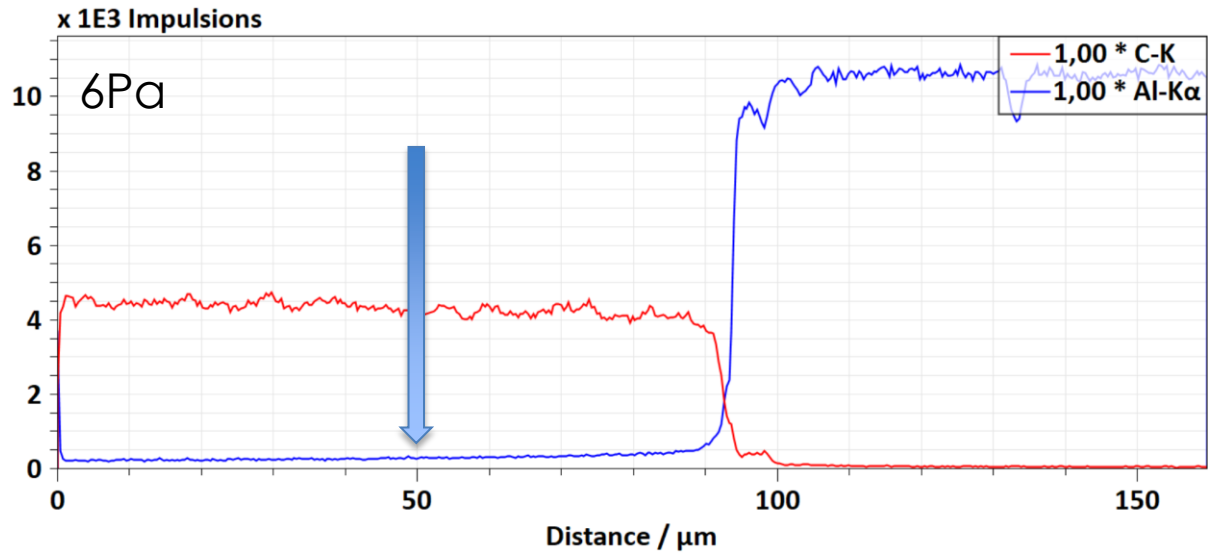
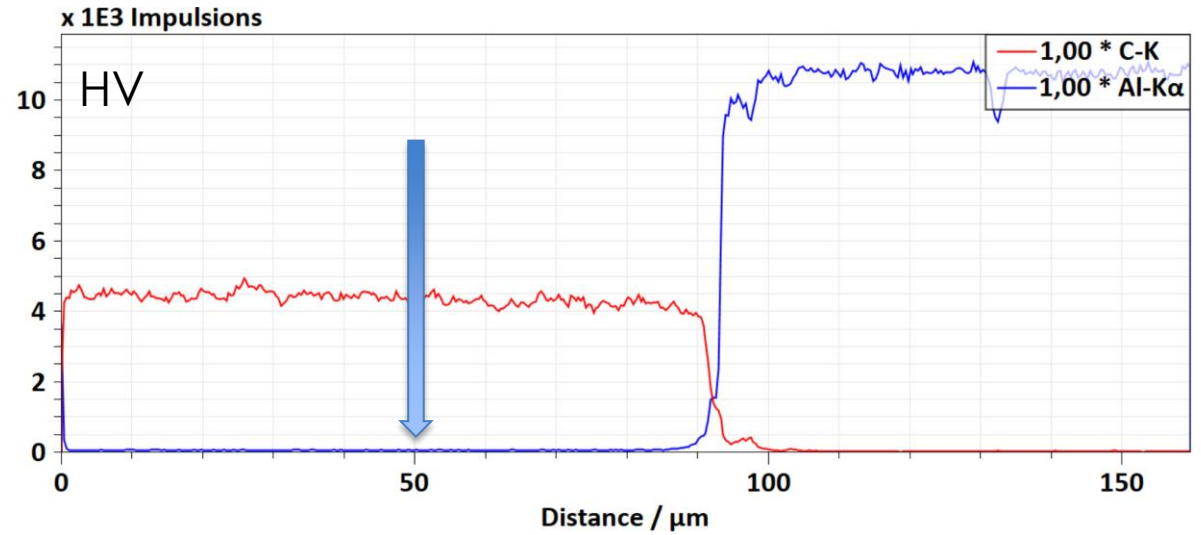
diffusion plurielle

Perte de la zone d'interêt

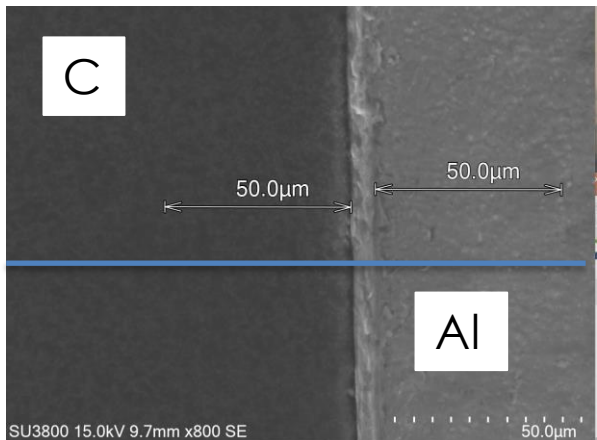
Exemple 2 : mode profil



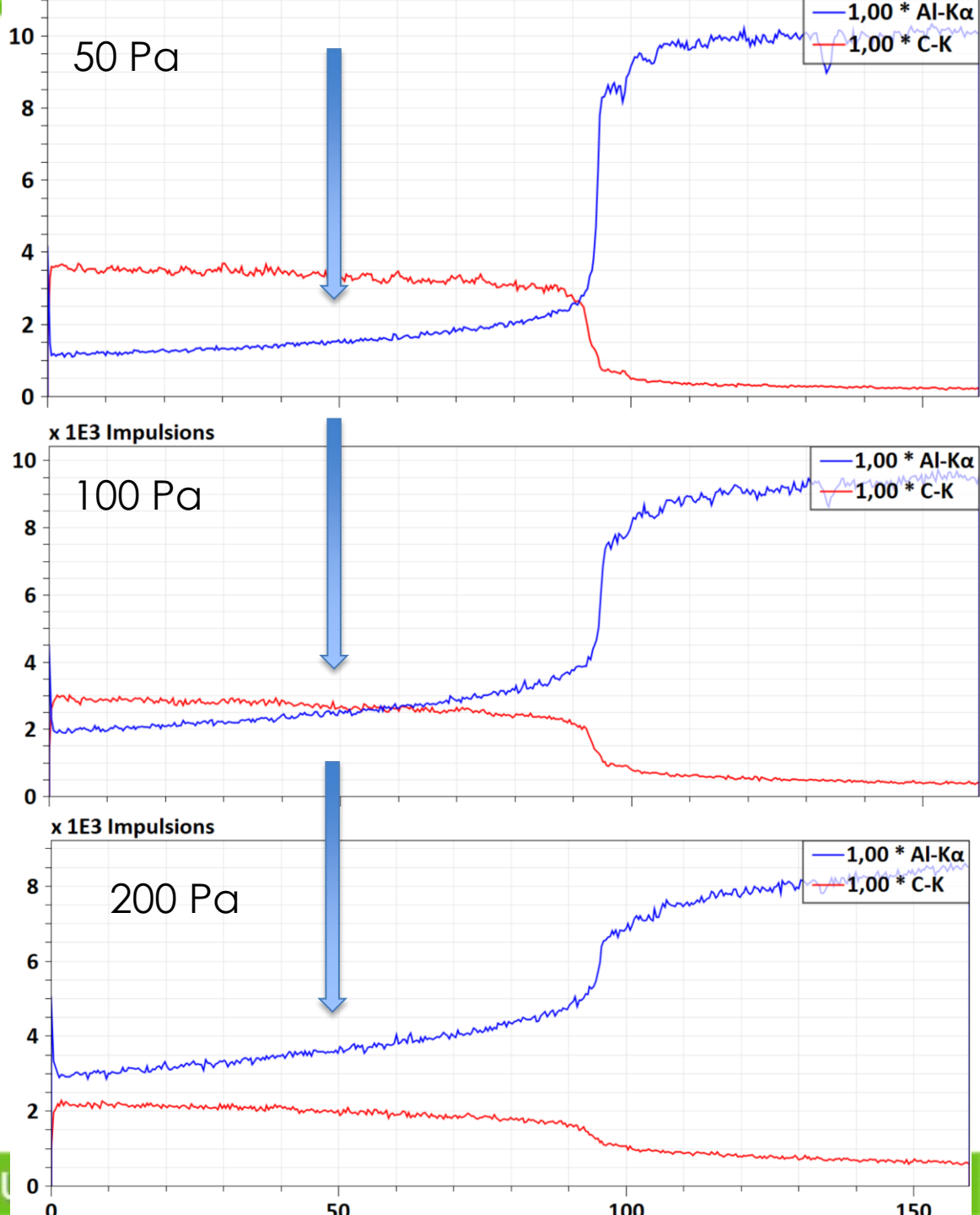
15 kV - Air



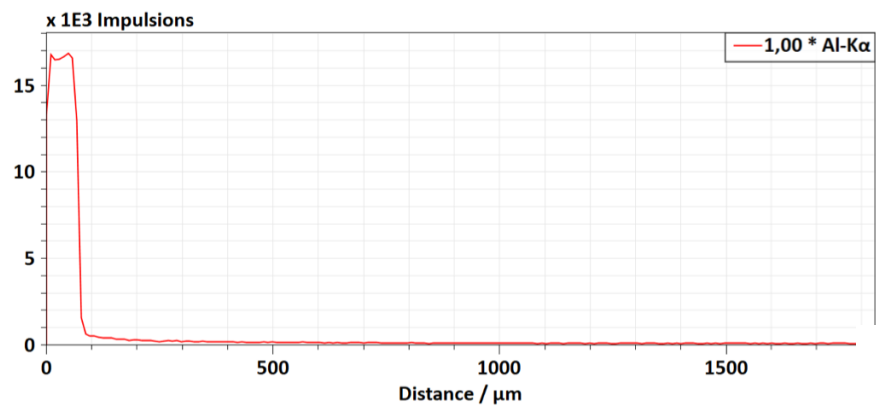
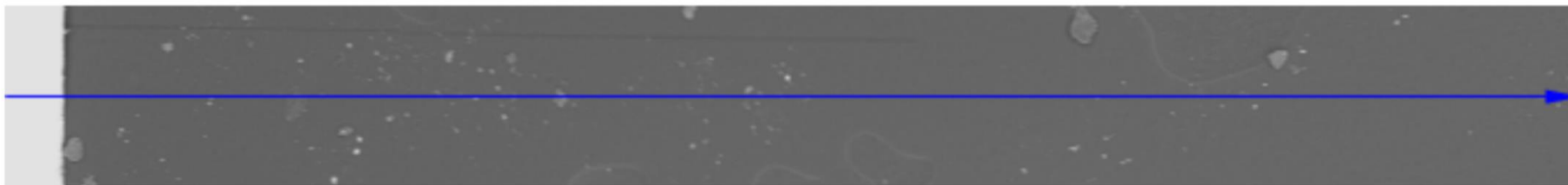
Exemple 2 : mode profil



15 kV - Air

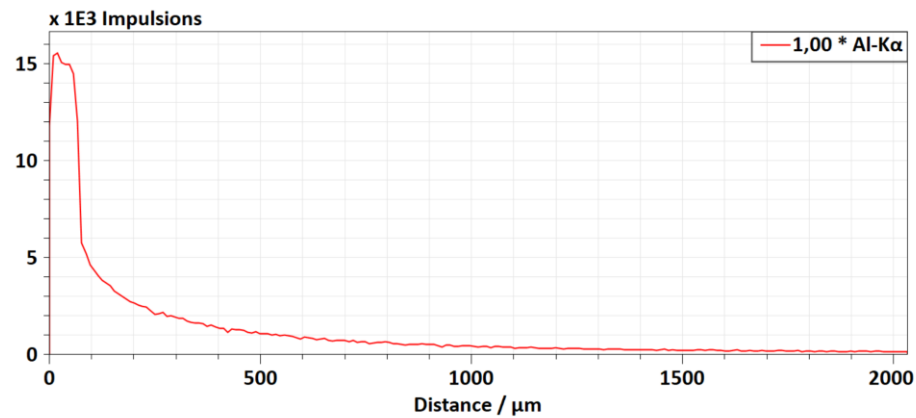


Elargissement jusqu'où ?

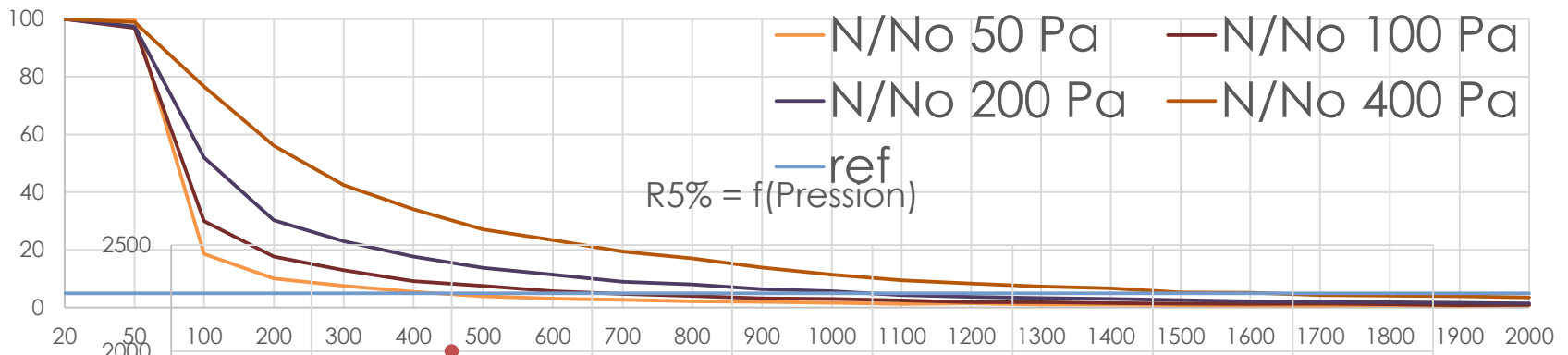


HV

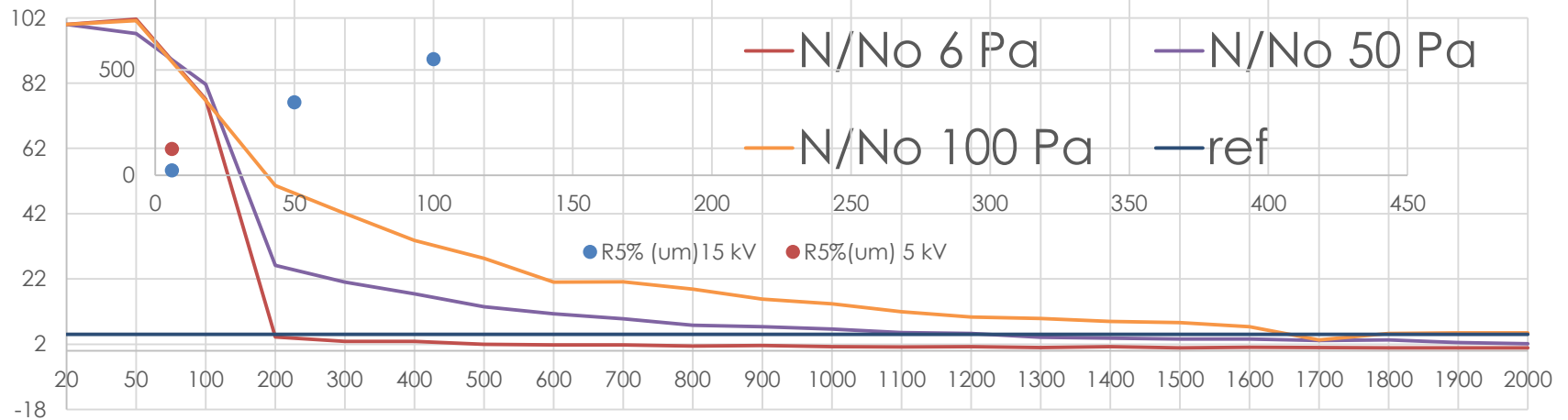
100 Pa



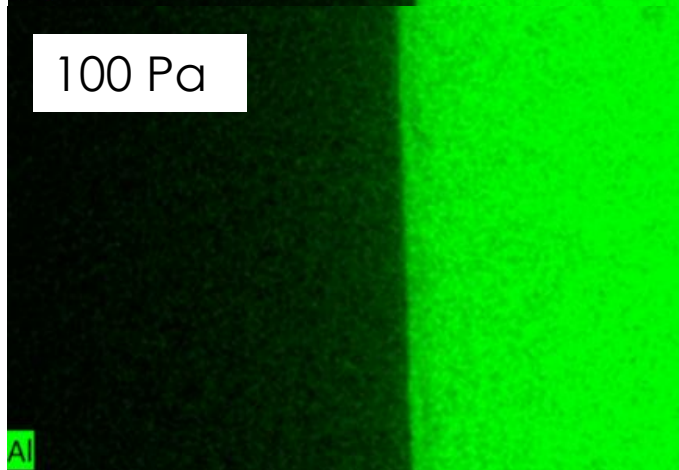
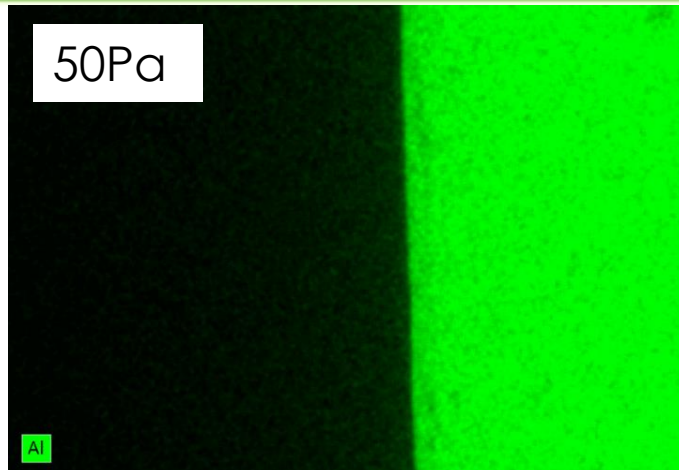
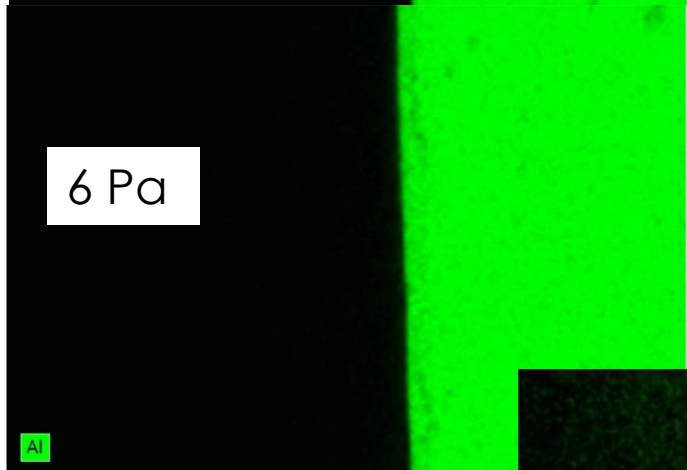
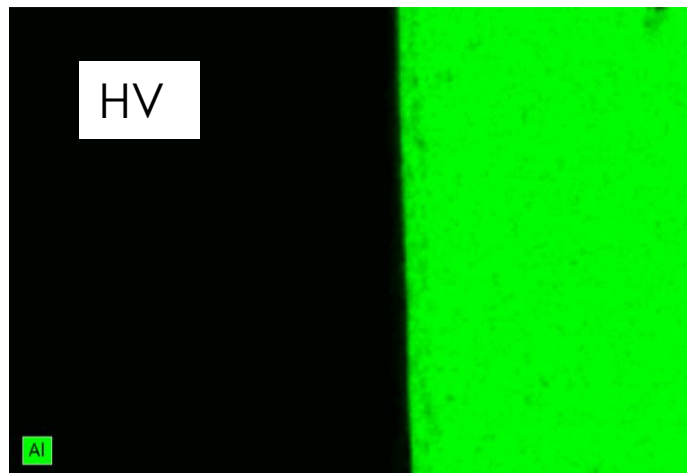
Nal/Nal° = f(Distance). 15 kV



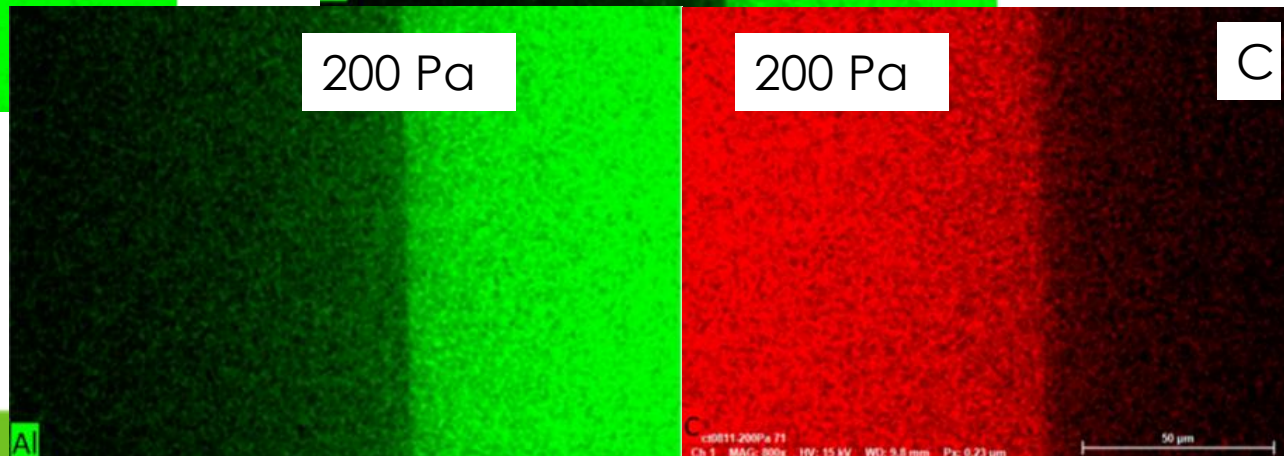
Nal/Nal° = f(Distance). 5 kV



Exemple 3 : mode cartographie

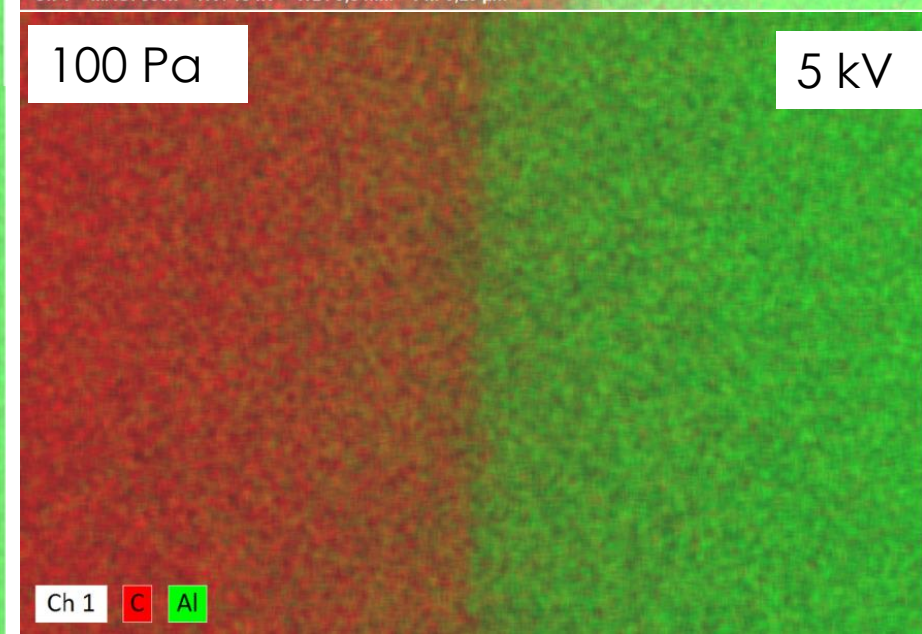
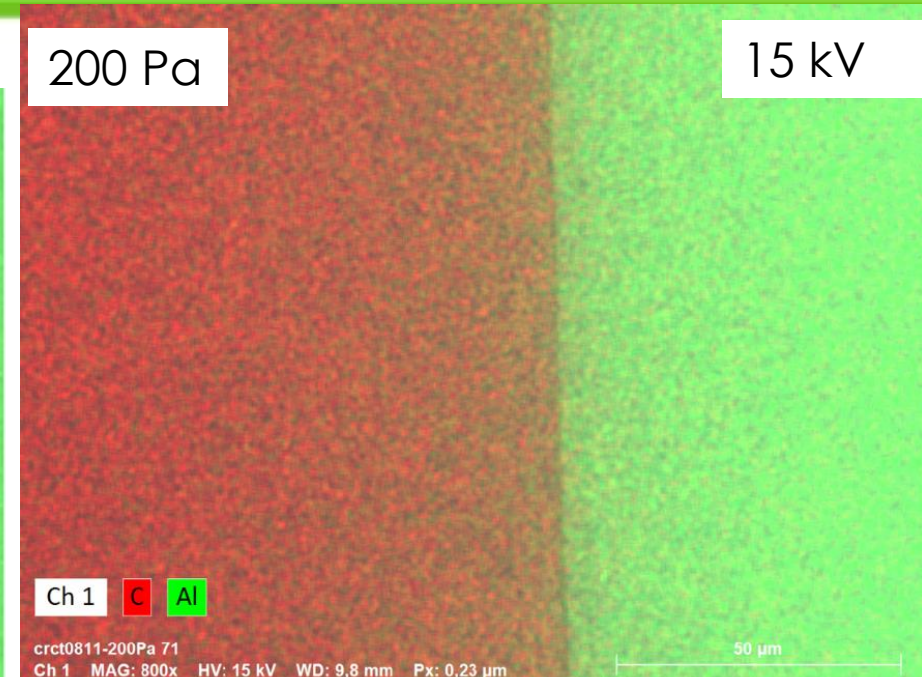
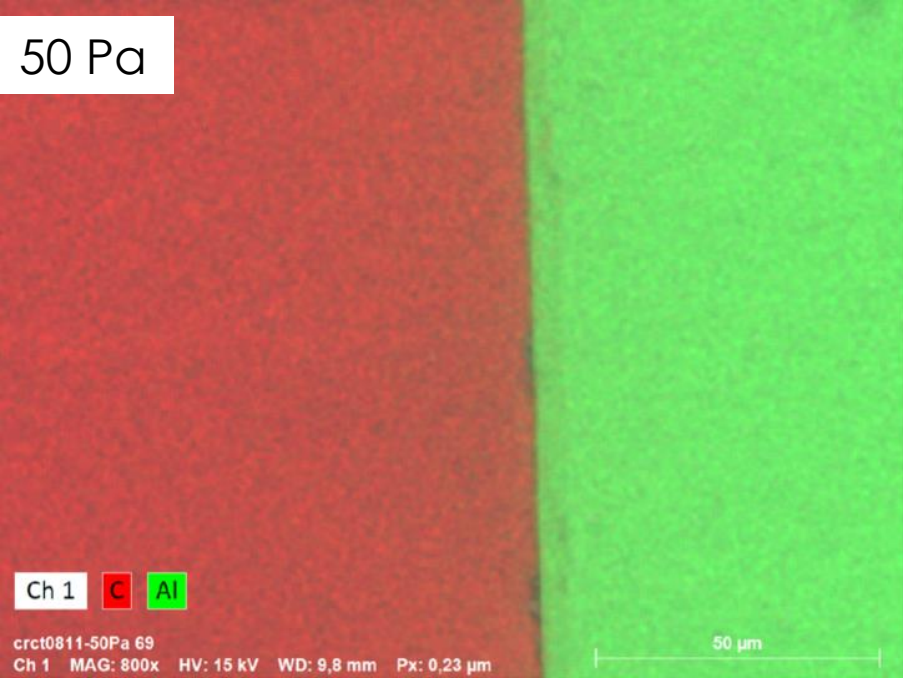
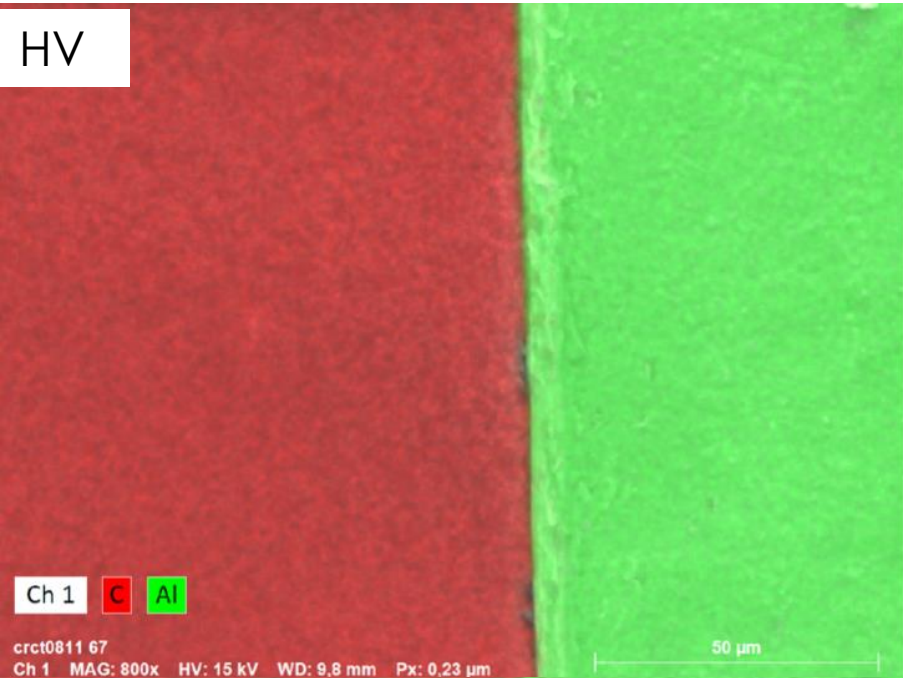


15 kV



Contribution de Al

Exemple 3 : mode cartographie



Améliorations à apporter pour limiter le skirting

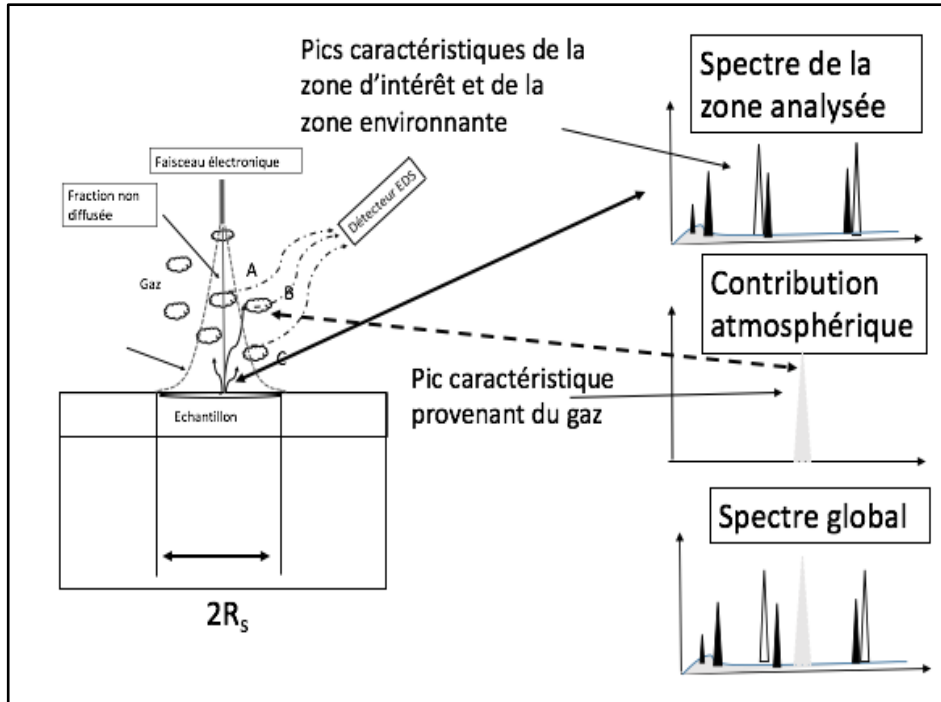
$$R_s = 364 \frac{Z}{E} (P/T)^{1/2} D_{gaz}^{3/2}$$

Paramètres opérateurs avant acquisition

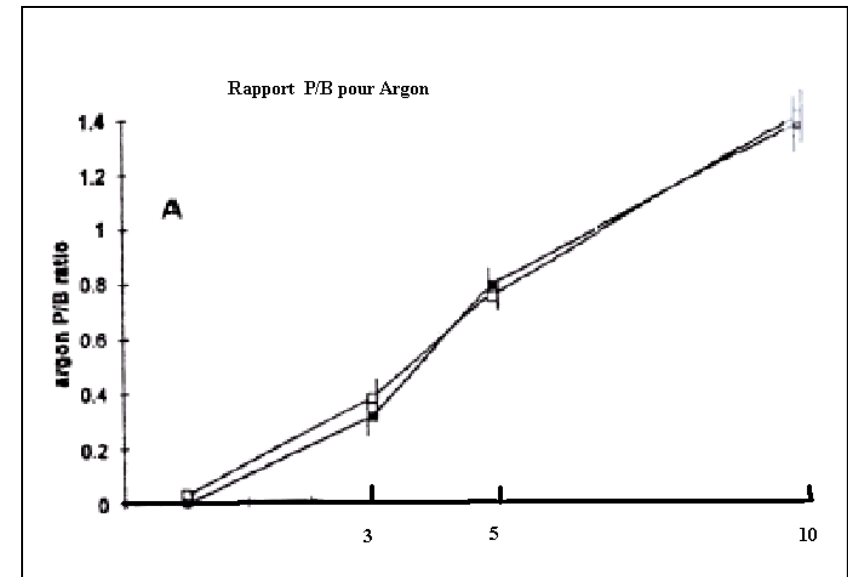


- ✓ Diminuer D_{gaz} la distance parcourue dans le gaz
- ✓ Diminuer la pression
- ✓ Augmenter l'énergie du faisceau
- ✓ choisir un gaz à faible Z

La contribution atmosphérique



*C Gilpin, D C Sigeo,
Journal of Microscopy 179, 22-28 (1995)*



Argon : **Effet faible**

Hélium : **Pas de contribution atmosphérique**

Absorption des photons émis de la zone d'intérêt par le gaz

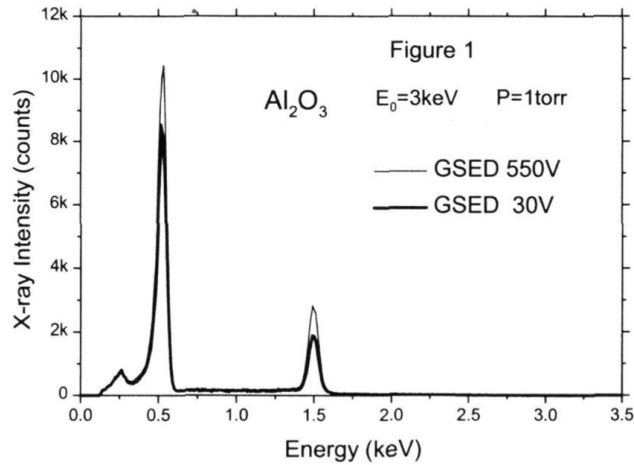
D.E. Newbury. [J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **107**, 567–603 (2002)]

Table 1. Characteristic x-ray transmission by the environmental gas (oxygen) (specimen to EDS window: 4 cm)

Element/X-ray	I/I_0 (2500 Pa)	I/I_0 (100 Pa)	I/I_0 (10 Pa)
F K	0.194	0.940	0.994
NaK	0.572	0.979	0.998
AlK	0.805	0.992	0.9992
SiK	0.868	0.995	0.9995
S K	0.939	0.998	0.9998
ClK	0.957	0.998	0.9998
K K	0.986	0.999	0.9999
CaK	0.990	0.9996	0.9999

Les raies de faible énergie sont les plus touchées

Modification de la Duane Hunt



Intensité des pics modifiées

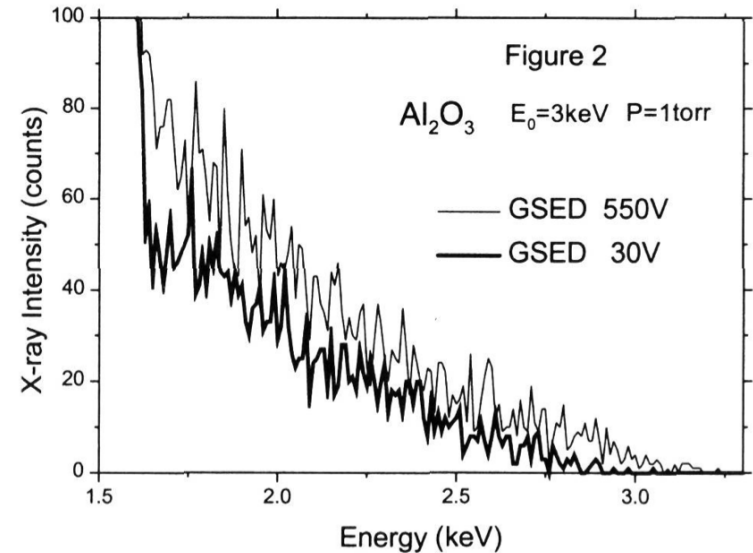
Neutralisation?

X-RAY MICROANALYSIS OF INSULATORS IN THE ESEM

M.R. Phillips*, M. Toth* and B.J. Griffin

Microscopy and microanalysis **

6 (52) 2000 786-787



Décalage de la Duane Hunt

**Assessing Charging Effects on Spectral Quality for X-ray
Microanalysis in Low Voltage and Variable
Scanning Electron Microscopy**

D.E Newbury

Microscopy and microanalysis 10 (6) 2004 ,739 - 744

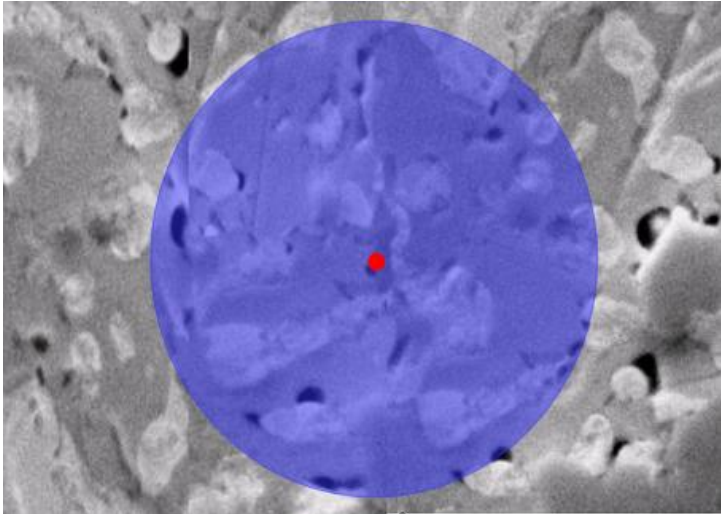
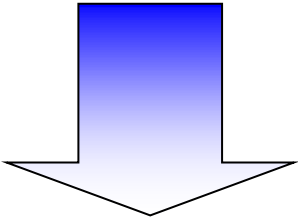
Skirt

effet prédominant

Le spectre du skirt se superpose au spectre qui serait obtenu sous vide secondaire.

Comment séparer chaque contribution ??????????

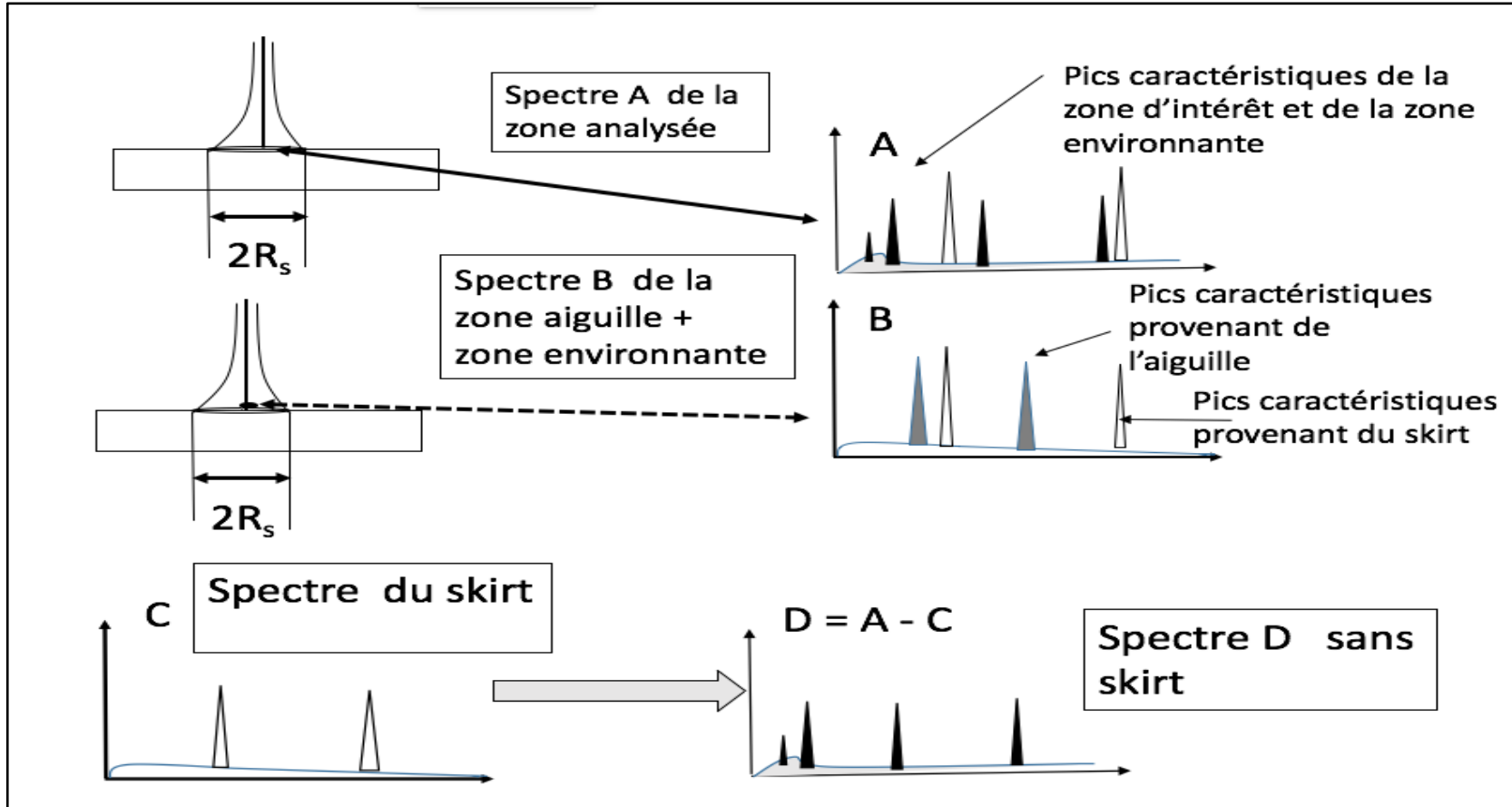
Il existe dans la littérature différentes approches



- **Modèle de soustraction de spectre**
- **Modèle basé sur une variation de pression**

JF. Mansfield *X-Ray Microanalysis in the Environmental SEM: A Challenge or a Contradiction?*
Mikrochim. Acta 132, 137±143 (2000)

Utilisation d'un masque positionné sur le point à analyser :
(extrémité d'une aiguille, de composition connue, béryllium ou différente de l'échantillon)



Sauf cas particuliers, approche difficile à mettre en pratique

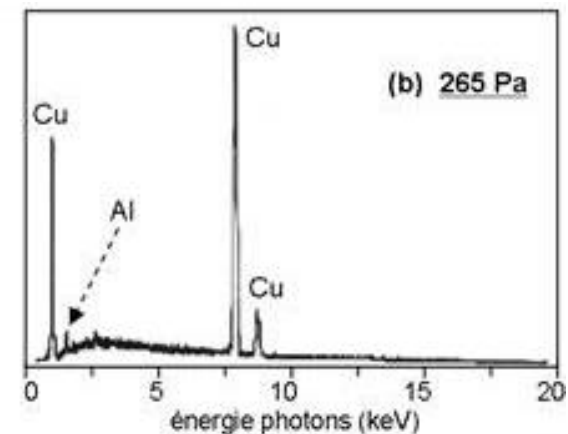
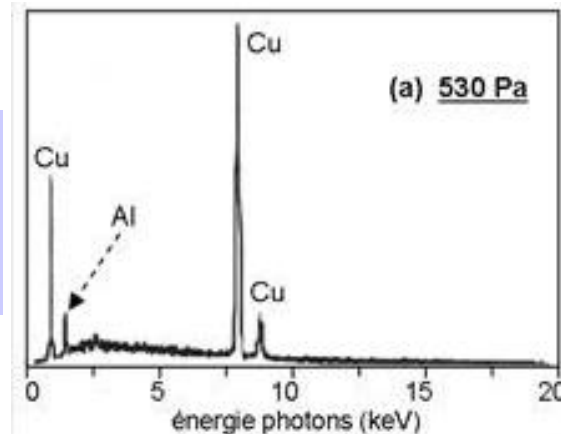
Méthode de Doehne

Doehne, E. (1996). "A new correction method for energy dispersive spectroscopy analysis under humid conditions. Scanning 18(3): 164-165.

Échantillon cuivre / aluminium.

Point d'analyse est situé dans le cuivre près de l'interface cuivre / aluminium

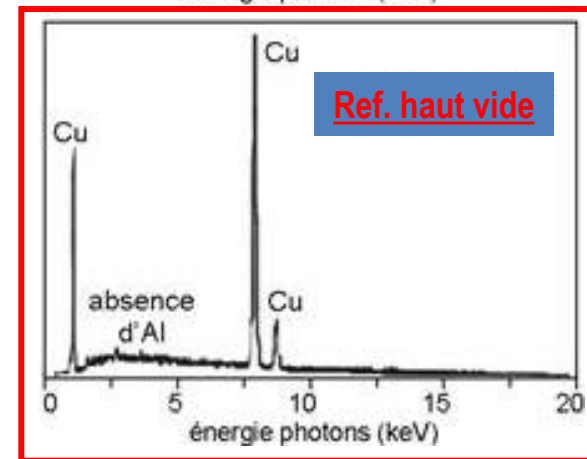
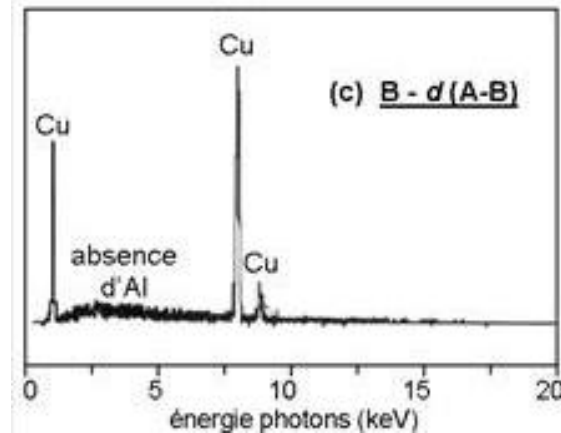
Acquisition de spectres pour 2 pressions P_1 et P_2 avec $P_1 = 2 \times P_2$



Calcul du spectre « vrai » par différence :

$$C = B - d(A - B)$$

et comparaison avec spectre « haut vide »



Détermination de d

Méthode de Gauvin

J.F. Le Berre, G.P. Demopoulos, R. Gauvin, Scanning Vol. 29, 114–122 (2007)

$$I = (I_p - I_m) \times f_p + I_m,$$

Ne suppose pas la linéarité avec la pression

f_p : fraction d'électrons incidents n'ayant pas subi de collision

$$f_p = \exp - \frac{0.035 \times \tilde{Z} \times P \times L}{T \times E_0}, \quad \tilde{Z} = \sum_{i=1}^n n_i \times Z_i^{\frac{4}{3}},$$

Avec deux pressions

$$I_p = \frac{I_1(1 - f_{p2}) - I_2(1 - f_{p1})}{f_{p1} - f_{p2}}$$

1/ Acquisition de spectres pour différentes pressions

2/ Tracé des intensités des raies en fonction de f_p

3/ Extrapolation à $f_p = 1$

Échantillon de Cu₂S dans bakelite

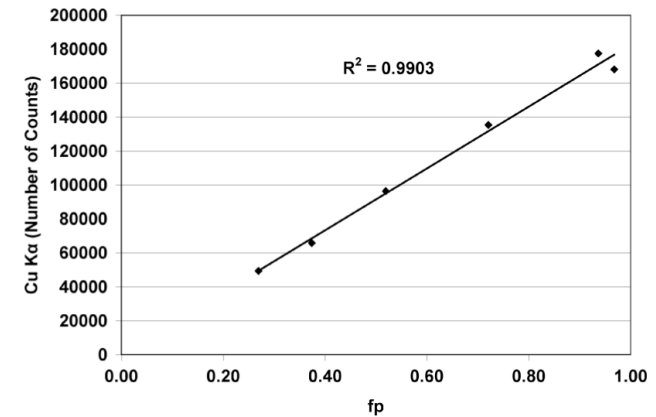


Fig 9. Gauvin Extrapolation method for Cu K α at 30 keV with $P < 270$ Pa.

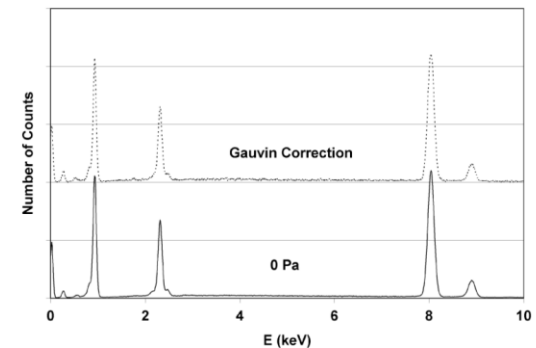


Fig 10. Gauvin Two Points method at 30 keV with $P_1 = 200$ Pa and $P_2 = 100$ Pa.

Conclusion

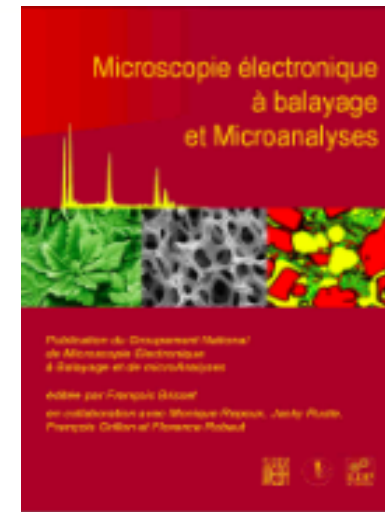
- L'interaction électron-gaz est une limitation à la pratique de la microanalyse X quantitative.
- Le skirting est le principal effet .
- La séparation des effets du "skirting" de l'information réellement utile pour l'analyse quantitative reste difficile.
- Les modèles des corrections restent difficiles à mettre en œuvre.
- Pour atténuer les effets:
 - Pression la plus faible possible
 - Énergie de faisceau élevée
 - Gaz de faible Z
 - Faible distance de travail (utilisation de cône)
 - Faible distance échantillon - détecteur EDS

Pour aller plus loin,

Monique Repoux, Christian Mathieu

La microscopie électronique à balayage à pression contrôlée 243-266

Microscopie électronique à balayage et Microanalyses – EDP Sciences - [ISBN : 978-2-7598-0082-7](https://doi.org/10.1051/edpsciences/201400827)



Lahcen Khouchaf, Christian Mathieu

La microscopie à balayage sous environnement gazeux. Du principe à l'étude optimisée des matériaux.

Edition Ellipses - ISBN 9783240-018068



Remerciements

Monique Repoux - Lahcen Khouchaf

Merci pour votre attention